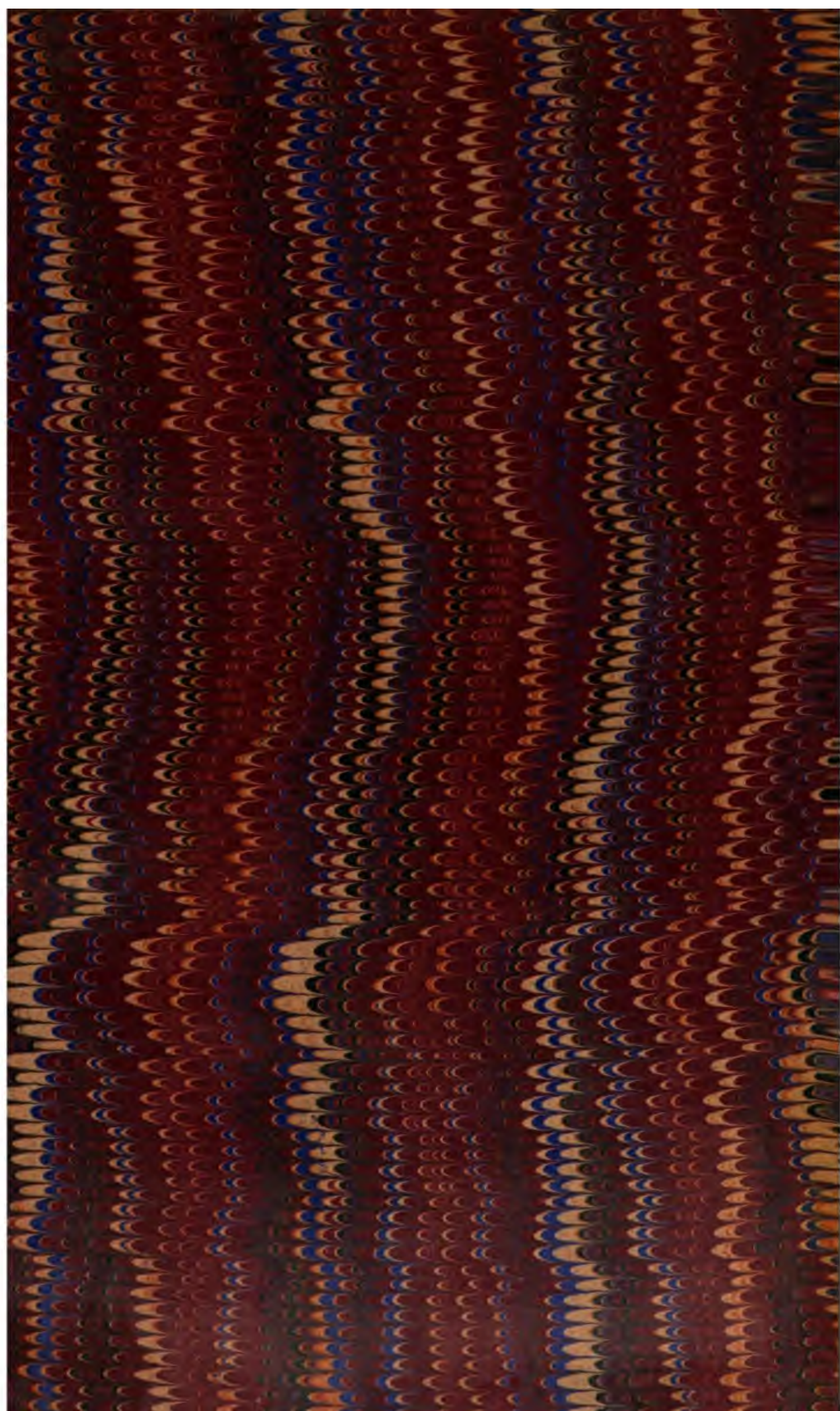




Jahresbericht

der

Pharmacie

herausgegeben

vom

Deutschen Apothekerverein

unter Redaction

von

Dr. Heinrich Beckurts,

ordentl. Professor der pharmaceutischen Chemie und Pharmakognosie an der Herzogl. technischen Hochschule in Braunschweig.

Neue Folge

des mit Ende 1865 abgeschlossenen Canstatt'schen pharmac. Jahresberichts.

26. Jahrgang, 1891.

(Der ganzen Reihe 51. Jahrgang.)

Göttingen,
Vandenhoeck & Ruprecht.
1893.

Vorwort.

Der vorliegende Band des Jahresberichts der Pharmacie berichtet über die wichtigeren Fortschritte der Pharmakognosie, der pharmaceutischen Chemie und der praktischen Pharmacie, sowie der gerichtlichen Chemie, und der Chemie der Nahrungs- und Genussmittel und der für den Apotheker wichtigeren Theile der medicinischen Chemie im Jahre 1891. Wie bisher bin ich auch bei Bearbeitung dieses Jahresberichts durch Herrn Corpsstabsapotheker Weichelt in Coblenz in höchst dankenswerther Weise unterstützt. Auch bin ich den Herren Professor Dr. C. Hartwich in Zürich, Privatdozent Dr. Troeger in Braunschweig und Corpsstabsapotheker Dr. Lüdtke in Altona für ihre Unterstützung zu Danke verpflichtet.

Braunschweig im März 1893.

H. Beckurts.

Inhaltsübersicht.

I. Pharmakognosie.

A. Allgemeines.

Deutsche Kolonialproducte: I. Ostafrika; II. Neu-Guinea[1]).

Ueber *Deutschlands Handelsbeziehungen zu Japan* berichtete F. Riedel[2]).

Zukunftsfragen über Nahrungs- und Nutzpflanzen von G. L. Goodale[3]).

Ueber die *Nutz- und Kulturpflanzen von Louisiana* veröffentlichte K. Mohr[4]) einen sehr interessanten Aufsatz, welcher u. A. Mittheilungen über das Zuckerrohr, die Orange, die Ramie- und Jutefaser und die Rebe brachte. Letztere ist nur durch eine Sorte vertreten, Vitis rotundifolia, welche übrigens sehr saure Trauben liefert. — Die Rohrzuckerproduction hat neuerdings wieder einen grossen Aufschwung genommen. — Citrus Aurantium Risso wird nur in den niedersten Theilen des Landes und an der Golfküste östlich von Vermillion kultivirt. Die Louisiana- oder Kreolenorange ist ausserordentlich geschätzt. Citronenkultur kommt nur vereinzelt an der Küste vor. — Die Ramie- und Jutepflanze gedeihen vortrefflich; von den Chinagraspflanzen werden Boehmeria nivea Gaud., B. tenacissima Baud. und B. candicans Bl., von der Jute Corchorus capsularis L. und C. olitorius L. kultivirt.

Ueber *unsere essbaren Früchte und Samen bei verschiedenen Völkern und in verschiedenen Zeitperioden* hat Fristedt[5]) einen Vortrag gehalten.

Ueber *Londoner Drogen, deren Varietäten und Verwechselungen;* Vortrag von H. Helbing[6]), gehalten in der Sitzung der Berliner pharmaceutischen Gesellschaft.

1) Pharm. Ztg. 1891, 696, 770.
2) Ber. d. pharm. Ges. 1891, 47; siehe auch Repert. der Pharm. 1891, 63.
3) Pharm. Rundsch. 1891, IX, 202 u. 230.
4) Pharm. Rundsch. 1891, 132.
5) Upsala Läkare Förenings Förhandlingar XXVI, No. 1; s. auch Pharm. Ztg. 1891, 809.
6) Pharm. Ztg. 1891, 36, 306.

Die *Drogen Algeriens* sind Gegenstand eines Aufsatzes von Simmonds[1]). Hiernach liefert Ferula communis L., besonders nahe der morokkanischen Grenze sehr häufig, ansehnliche Thränen eines Gummiharzes, welches dem Ammoniacum sehr ähnlich ist und mit dem früher als Fasoy oder Fashog aus Marokko exportirten afrikanischen Ammoniacum identisch sein soll. Letzteres wurde bisher nach Lindley von F. tingitana L. abgeleitet, doch liefert diese Art wie auch F. longipes, F. vesceritensis und F. tunitana nur wenig Gummiharz. Auf den Genuss der Wurzel von F. communis während einer Hungersnoth wird eine besondere Hautkrankheit zurückgeführt. — Das aus der Wurzelrinde von Thapsia garganica L. (Umbellifere) gewonnene Harz ist zu vertheilenden Pflastern sehr geschätzt. — Paronychia und einige andere Gattungen dienen den Arabern als Thee. — Opuntia Ficus indica Haw. wird in Folge ihres reichen Schleimgehaltes als Kataplasma sowie innerlich gegen Diarrhoe benutzt. — Salep kommt in sehr grossen Knollen von Orchis Munbyana und O. Robertiana. — Zu Insektenpulver dienen die Blüthenköpfe von Pyrethrum Willemeti und anderen Arten. — Anthemis nobilis L. kommt zwar wild vor, die Handelswaare wird indessen aus Europa eingeführt. — Vielfach kultivirt werden Capsicum annuum L., C. frutescens W. und auch Lippia citriodora Kth.; Erythraea Centaurium P. wird in grossen Mengen ausgeführt, ebenso Anacyclus Pyrethrum De C., Borrago officinalis L. und Mentha Pulegium L. Auch Alkanna tinctoria Tausch kommt häufig vor, wird aber nur wenig gesammelt.

Die *Drogen des Mittelmeergebietes in historischer und geographisch-botanischer Hinsicht* behandelte Planchon[2]).

Sawada, K., *Plants employed in medical in the Japanese Pharmacopoea*[3]).

Die *Pharmakologie der neueren Materia medica*[4]). Diese in den Vereinigten Staaten von Parke, Davis & Co. herausgegebenen Berichte enthalten u. A. Mittheilungen über Cercis canadensis, Kawa-Kawa, Cola acuminata, Lamium album, Convallaria majalis, Lippia mexicana, Manaca (Brunfelsia Hopeana), Mangosteen (Garcinia Mangostana), Manzanita (Arctostaphylos glauca), Mistletoe (Phoradendron flavescens), Ferula Sumbul, Mutisia viciaefolia, Orthosiphon stamineus, Paracotorinde, Pichi (Fabiana imbricata), Sabbatia Elliottii u. campestris, Rhus aromatica, Sedum acre, Capsella Bursa Pastoris, Artemisia frigida, Oxydendron ar-

---

1) Am. Journ. of Pharm. 1891, 76; durch Pharm. Centralh. 1891, 268.
2) Journ. de Ph. et de Ch. 1891, I, 142 u. 210; s. auch Pharm. Ztg. 1891, 236.
3) The Botanical Magazine Tokio 1891, Vol. V.
4) The Pharmacology of the newer materia medica 1891, XI, 864, 867, 904, 913, 914; XII, 933, 968, 996, 998, 1027; XIII, 1030; XIV, 1110, 1127, 1145, 1151, 1159, 1161, 1163, 1176, 1182, 1188; siehe auch Repertor. d Pharm. 1891, 95, 124; 1892, 12.

boreum, Stylosanthes elatior, Drosera rotundifolia L., Tonga (zusammengesetztes Fluidextract der Wurzel von Raphidophora vitiensis Schott. und der Rinde von Premua taitensis Schauer), Thapsia garganica L., Sarracenia flava L. Die genannten Drogen haben bereits in früheren Jahresberichten Erwähnung gefunden bezw. werden in diesem Jahresberichte an den zuständigen Stellen aufgeführt.

Mittheilungen über einige einfache *anamitische Drogen* brachte Moynier de Villepoix[1]). Dai-Hoan war eine Art Rhabarber, der auch im äusseren vielfach an russische Waare erinnerte. Nach dem mikroskopischen Befunde scheint er sich mehr der Rhapontic oder europäischem Rhabarber zu nähern. — Son Trà (Mieny) soll von dem japanischen Mispelbaum, Eriobotrya Japonica Lindl. (Rosaceen) abstammen. Die Droge stellt die kugelige Frucht des Baumes dar, welche in ringförmigen, röthlichen Scheiben in den Handel gelangt. Sie besitzt einen herben Geschmack und soll als Digestivum sehr geschätzt sein. — Càng-Kuong. Unter diesem Namen befinden sich Fragmente eines fingerdicken, aussen graugelblichen Rhizoms im Handel, deren Rinde der Länge nach stark gefaltet erscheint und kreisförmige Eindrücke trägt. Der Geruch ist sehr aromatisch, der Geschmack gewürzhaft und scharf. Alle übrigen Eigenschaften deuten darauf hin, dass wir es hier mit einer Art Ingwerwurzel zu thun haben. — Mach-Dong. Die Abstammung dieser Droge ist nicht zu ermitteln. Dieselbe besteht aus kleinen gleichförmigen Rhizomen von 1 bis 2 cm Länge von bräunlich-gelber Farbe, der Länge nach gefurcht. Dieselben scheinen im frischen Zustande sehr saftreich zu sein. Der Geschmack ist süsslich. Sie enthalten viel Glykose; Fehling'sche Lösung wird durch das Dekokt stark reducirt. Khiem-Thiêt. Die Droge besteht aus endospermhaltigen Samenfragmenten von 0,5 bis 1 cm Durchmesser, welche von einer holzigen, braunen, selten untermischten Kapsel eingeschlossen sind. Jedes Korn ist angebohrt, und in der Höhlung liegt eine todte, ausgetrocknete Insektenlarve, welche überall den Embryo verzehrt zu haben scheint. Die Abstammung liess sich nicht feststellen. Don-Bi. Diese Wurzel hat einige Aehnlichkeit mit der Ipecacuanha. Sie ist 3 bis 4 cm lang, 6 bis 8 mm dick, mit einer bräunlichen Rinde bedeckt. Die Wurzel ist stärkemehlreich. Huinh-Bâ. Die Droge besteht aus mächtigen Rindenstücken von Pterocarpus flavus Lour, dessen Blätter von den Eingeborenen als Bandwurmmittel angewendet und dessen Holzspäne zum Gelbfärben von Seide benutzt werden. Die Rinde ist 2 bis 3 mm dick, bedeckt mit einer grauen Korkschicht. Sie sinkt in Wasser unter. Der Geschmack ist bitter. In den Sklerenchymbändern ist ein Farbstoff enthalten, welchen der Verfasser nicht näher untersucht hat. Als weitere werthvolle anamitische Drogen werden erwähnt: Tao-N'Hon, Früchte von Ziziphus Jujuba W. gegen Asthma; Xugen-Khung, Wurzel von Levisticum officinale

1) l'Union pharmac. 1891, 117 u. 160.

Koch, als Blutreinigungsmittel angewendet; Moc-Quâ, Früchte von Cydonia vulgaris P., gegen nervöse Krankheiten und Rachitis; Thuyen-Thoi, die einzige Droge thierischer Abstammung, besteht aus den Puppen einer Cikadenart, welche gegen Paralyse angewendet werden.

Ueber *chinesische Drogen* macht Holmes[1]) folgende Mittheilungen. 1. Astragalus Henryi Oliv., Huang-ch'i oder T'iao-ch'i in Shantung und Manchuria. Die als Heilmittel angewendete Wurzel ist 6 bis 8 Zoll lang, gelblich-weiss, mit dicker Rinde und markigem Centrum. Die in Japan unter demselben Namen gebräuchliche Droge stammt von Astragalus reflexistipulus Miq., andere von A. adsurgens oder von Hedysarum esculentum Ledeb. 2. Codonopsis Tangshen Oliv. wird von den Armen als ein Substitut der theuren Ginsengwurzel angewendet; die Pflanze wächst nebst zwei anderen Varietäten, welche eine minder werthvolle Handelssorte liefern, in den Bergen des Tangdistriktes. Die frische Wurzel besitzt einen weissen, klebrigen Saft und, ebenso wie die Blätter, einen eigenthümlichen Geruch. Auch von Campanula pilosula Fr. und Adenophora sp. ig. soll die Wurzel gesammelt werden. 3. Inula racemosa Hook f., Muhsiang. Die Pflanze wird in den Bergen von Hupeh als ein Substitut der Wurzel von Aplotaxis auriculata D. C., welche aus Kashmir über Bombay und Calcutta in China eingeführt wird, angewendet. Die in Japan kultivirte Inula Helenium wird in China als „t'u mu-hsiang" bezeichnet. 4. Ligusticum sinense Oliv. K'ao-pen, in der Provinz Hupeh, Distrikt Hsingshan und in der Provinz Szechwan, Distrikt No-Wushan. Die Wurzel bildet ein wichtiges Arzneimittel. Die in Japan unter diesem Namen bekannte Droge stammt von Nothosmyrnium japonicum Miq. 5. Buddleia officinalis, deren Blüthen eine werthvolle Droge bilden. Eine andere Varietät der Droge soll von Edgworthia chrysantha Lindl. abstammen. 7. Nauclea sinensis Oliv. K'ou-t'eng. Eine Tinctur, aus den Blüthenstielen und Theilen des Stammes bereitet, findet Anwendung bei Erkrankungen der Kinder. Die Pflanze wächst in dem nördlichen, gebirgigen Theile der Provinz Nan-t'o. Die in Japan unter diesem Namen bekannte Droge stammt von Uncaria rhyncophylla Miq. — Bezüglich des von Blumea balsamifera D. C. abstammenden Ngai-Kampfers bestätigt der Verfasser, dass derselbe in Kwangtung und Hainan producirt wird. Das Rohproduct wird von dem Hafen Hoihow in Hainan in einer Menge von 15000 Pfd. jährlich exportirt. Der Rohkampfer wird in Canton gereinigt.

Drogen aus Kaiser-Wilhelms-Land. In Engler's Jahrbüchern finden wir eine Aufzeichnung der Drogen, welche aus Deutsch-Papuasien exportirt werden. Es dürften folgende von allgemeinem Interesse sein: Lange Muskatnüsse von Myristica argentea

1) The Pharm. Journ. and Transact. 1891, No. 1095, 1149.
2) durch Pharm. Centralh. 1891, 280.

Warb., dort Pala papua genannt, bilden einen bedeutenden Handelsartikel und spielen neben der Massoirinde bei den Stämmen des Binnenlandes die Rolle des Geldes. Von weiteren Myristicaarten werden kultivirt: M. fatua Sw. und M. succedanea Reinio. Die jungen, sich entwickelnden Blätter von Cycas papuana F. v. M. werden als Beikost zum Reis gegessen. Cordyline Jacquini Kth., eine Liliacee, wird ihrer schönen Blätter wegen kultivirt, Dioscorea papuana Warb. und D. alata L. ihrer Wurzeln wegen. Pueraria novo-guineensis Warb., eine Papilionacee, liefert vorzügliches Flechtmaterial; Derris elliptica Benth. Fischgift. Die Stammrinde einer Glataart (Anacardiaceen) enthält einen an der Luft allmälig zu einem schwarzen Harze eintrocknenden Saft, der auf der Haut starke Entzündungen hervorruft. Auch Carica Papaya und Nicotiana Tabacum gehören zu den Kulturgewächsen. Anodendron Aamlu Warb. ist eine neue Milchsaft (Kautschuk) haltige Liane der Neu-Lauenburggruppe, deren schön glänzende, feste Faser dort viel gebraucht wird. Capsicum longum kommt in kleinfrüchtigen Formen verwildert vor. Sarcocephalus cordatus Miq. heisst bei Finschhafen der bitteren Rinde und einer oberflächlichen Aehnlichkeit wegen Kinabaum. Lagenaria vulgaris Ser., welche die Calebassen liefert, war schon vor der Ankunft der Europäer bis in die fernsten Inseln Polynesiens verbreitet. Dieselbe ist, wirklich wild, fern von aller Kultur noch nicht gefunden worden.

Mittheilungen über einige *nordamerikanische Drogen* [1]) (Ligusticum filicinum, Cicuta maculata Lam., Euphorbia marginata, Eupatorium purpureum L., Hieracium venenosum L., Triosteum perfoliatum L., Lechea major, Helianthemum canadense, Galium pilosum, Ceanothus americanus L., Sabbatia angularis Pursh.).

Cultur von Medicinal-Pflanzen in Central-Afrika. Von den Pflanzen, deren Cultur einigen Erfolg verspricht, werden aus dem Nyassa-District folgende gemeldet. 1) Landolphia florida zur Kautschukgewinnung. 2) Indigo an den Hügeln des Zombagebirges. 3) Strophanthus hispidus D. C. Die Eingeborenen bereiten aus den Samen ein Pfeilgift, indem sie dieselben zu Brei anstossen, mit einer gummiartigen Substanz vermischen und mit diesem Gemisch die Pfeilspitze bestreichen. 4) Die grösste Aussicht auf Erfolg würde die Anlage von Kaffeeplantagen gewähren, wenn es möglich wäre, die genügende Anzahl von Arbeitern herbeizuschaffen [2]).

Ueber *Drogenculturen auf Ceylon* (Thee, Chinarinden, Kaffee, Cacao, Parakautschukbaum, Guttaperchabäume u. s. w.) [3]).

In *Japan* ist man nach dem Jahresberichte des Central-

1) Apoth.-Ztg. 1891, 414.
2) The Pacific Record 1891, Vol. 39, No. 613.
3) Apoth.-Ztg. 1891, 117.

gesundheitsbureaus [1]) mit der *Cultur von Arzneipflanzen* ernstlich beschäftigt. Zum Anbau kamen verschiedene Varietäten Mohn zur Feststellung der zur Opiumgewinnung tauglichsten Spielart, mehrere Insektenpulverpflanzen, unter denen sich, wie zu erwarten stand, die dalmatinische Pflanze am besten bewährt, Coca aus Java, für die auf der Insel Yaeyema ein passender Boden und Standort ermittelt wurde, und Crocus sativus L. Ferner werden cultivirt: Thymus vulgaris L., Lavandula vera DC., Rosmarinus officinalis L., Artemisia Absinthium L. etc. In Aussicht genommen ist ferner die Cultur von Olea Europaea L., Rheum officinale Baill., Hyoscyamus, Belladonna u. s. w.

Ueber *Zerkleinerung von Drogen* berichtete H. Unger [2]). Mit dem Zerkleinerungsmaasse, welches das Deutsche Arzneibuch jetzt für fast alle Drogen vorschreibt, ist dasselbe — abgesehen von einzelnen Drogen wie Cort. Chinae, Cortex Condurango u. dergl., wo das Maass der Zerkleinerung von grosser Bedeutung ist — höchst wahrscheinlich zu weit gegangen. Unger weist dieses an einigen Beispielen nach.

1. Radix Rhei, unter den gleichen Bedingungen ausgezogen:

20 : 200	**20 : 200**
Grobes Pulver, Sieb 4	1 cc grosse Stücke

ohne Schütteln nach eintägigem Stehen in gleich weiten Gläsern,

146,0 trübes Filtrat mit	**147,0** klares Filtrat mit
3,68 % Extract.	**3,820** % Extract.

2. Rhizoma Hydrastis.

20 : 200	**20 : 200**
Grobes Pulver, Sieb 4	Nur grob auf der Maschine geschnittene Wurzel

mit Spirit. dilut. von 0,898 spec. Gew. ausgezogen nach ca. 4 Tagen

Filtrat:

Spec. Gew.	= **0,9032**	**0,9028**
Extract	= **1,820** %.	**1,80** %.

Das von dem Arzneibuch für Drogen vorgeschriebene Zerkleinerungsmaass braucht, wie H. Unger [3]) an einigen weiteren Beispielen nachweist, bei Darstellung verschiedener Extracte nicht so ängstlich innegehalten zu werden, so z. B. bei Extractum Rhei, Hydrastis u. s. w., während bei Extractum Chinae, noch mehr bei Extractum Condurango fluid. das Maass der Zerkleinerung der Drogen für den Ausfall dieser Präparate von grosser Bedeutung ist.

Caesar und Loretz [4]) bezeichnen die vom Deutschen Arznei-

---

1) Pharm. Journ. and Transact. 1891, No. 1122, 510.
2) Pharm. Ztg. 1891, 36, 360.
3) Pharm. Ztg. 1891, 36, 360.
4) Preisverzeichniss von Caesar u. Loretz 1891, Sept. S. 6.

buch für *Herstellung der groben Pulver* gegebenen Vorschriften als einen Missgriff und der Praxis absolut nicht entsprechend. Die näheren diesbezüglichen Ausführungen sind in deren Geschäftsbericht wiedergegeben.

Prüfung und Werthbestimmung von Drogen und galenischen Präparaten auf chemischem Wege; Vortrag von H. Beckurts [1]) gelegentlich der 20. Generalversammlung des Deutschen Apothekervereins 1891. Der Vortragende gab eine Uebersicht der auf diesem Gebiet veröffentlichten Arbeiten und bezeichnete gleichzeitig die empfehlenswerthesten Untersuchungsmethoden zur Werthbestimmung von Opium, Chinarinde, Strychnossamen und narkotischen Extracten. Es werden diese Methoden, welche sämmtlich in den letzten Jahresberichten mitgetheilt worden sind, im speciellen Theil dieses Jahresberichts an den zuständigen Stellen nochmals erwähnt werden. — Das neuerdings von Lloyd angegebene Verfahren ist seitens Beckurts' Gegenstand erst einiger Versuche gewesen, welche nur ein ungünstiges Ergebniss, aber auch schon Fingerzeige gaben, wie das Verfahren, entsprechend verändert, brauchbare Resultate zu liefern im Stande ist. Namentlich scheinen dem frisch gefällten Eisenhydroxyd beachtenswerthe Eigenschaften zur Aufschliessung der Extracte innezuwohnen.

Einige *Analysen von gepulverten Drogen* theilt E. Dieterich [2]) mit.

In 100 Theilen:

Pulvis	Wasser	Asche	Kaliumcarbonat	
			berechnet auf die Asche	berechnet auf die Substanz
Cantharidum . . .	5,9—9.50	6,45 – 8,50	—	—
Flor. Chrysanthemi .	5,55—7.95	6,35—6,75	35,27	2.24
Fol. Senn. Alexandr.	5,05—8.30	11,35—14,30	13,28	1,90
Fol. Senn. Tinevelly	6,90—10,95	11,15—12,50	13,76	1,72
Herb. Conii . . .	12,40	13,05	26,4	3,45
Herb. Digitalis . .	7,05—11,60	7,55—7.95	38,99—47,97	3,10—3,79
Herb. Hyoscyami .	9.70	23,05	22,42	5,17
Herb. Meliloti . .	11.16	9,50	—	—
Rad. Althaeae . .	6,20—9,10	5,80—6.05	17.02	1.03
Rad. Iridis . . .	3,60—7,60	3.55—4.90	21.02	1.03
Rad. Liquiritiae . .	6,45—9,80	5.20—6,15	—	—
Rad Rhei	5.85—6,[illegible]5	11,15—12,25	8,40	1,03
Secal. corn. deoleat.	7,85—10,00	5,05—5,60	—	—
Sem. Foeniculi . .	9,95—13,55	7,95—9,05	Spuren	—

1) Apoth.-Ztg. 1891, 524. 532. 538.

2) Helfenb. Annalen 1890, 83.

Ueber die *Verfälschung von Drogen und Nahrungsmitteln in den Vereinigten Staaten* macht P. Brown[1]), welcher von 300 Objecten des Detailhandels 1/3 verfälscht fand, folgende Angaben:

Gegenstand:	War verfälscht mit:
Lycopodium	50 % Stärkemehl.
Tartarus depuratus . .	Stärke, Gyps, Kalkphosphat.
Gewürze	Mit einer ganzen Anzahl verschiedener, durch das Mikroskop leicht erkennbarer Substanzen.
Bermuda Arroow-Root .	St. Vincent Arroow-Root und Kartoffelstärke.
Extr. Liquirit. pulv. . .	Stärkemehl.
Gummi arab.	Dextrin und Stärke.
Rad. Rhei pulv. . . .	Terra alba und Stärke, welche mit Curcuma gefärbt war.
Pip. nigr. plv.	Mehl, gestossener Schiffszwieback, Cacaoschalen etc.
Adeps.	Talg, Wasser.
Fruct. Vanillae . . .	Alte, von Parasiten befallene Schoten.
Cort. Cinnam. pulv. . .	Gepulv. Cedernholz.

Falsche Drogen. Wardleworth[2]) berichtet, dass eine ganze Reihe wichtiger, pharmaceutischer Drogen verfälscht an den Markt kämen, und zwar wären die Substitute zum Theil neuer Art, während nur sehr wenige der bekannten Verfälschungen vorkämen. Der Verfasser lenkt die Aufmerksamkeit auf einige Artikel des Londoner Marktes und erwähnt unter anderen: Ipomoea Purga, Rad. Columbae, Calabarbohnen, Crotonsamen, Sarsaparilla, Balsamum Copaivae und Kolanüsse. Es dürfte indessen in vielen Fällen keine Verfälschung vorliegen, sondern die Absicht, Drogen an den Markt zu bringen, welche sich in ihrem Heimathlande eines besonderen Rufes erfreuen. Eine genaue Untersuchung ist in allen Fällen geboten.

Eine Reihe *mangelhafter Drogenbenennungen*, welche sich allmälig eingeschlichen haben und leicht zu unangenehmen Missverständnissen führen können, schildert M. Holmes[3]). Man bezeichnet z. B. die Wurzel von Scopolia japonica als japanesische Belladonna, diejenige von Scopolia carniolica Jacq. als Belladonna Scopolia, während man dieselben als japanesische und australische Scopolia unterscheiden sollte. — Ferner sollte bei Drogen, welche in verschiedenen Ländern cultivirt werden, wie z. B. Coca, stets das Vaterland angegeben werden, da der Gehalt an Alkaloïden durch den Standort wesentlich beeinflusst wird. — Erzeugnisse von drei verschiedenen Pflanzen werden als Folia Jaborandi bezeichnet: 1. Folia J. von Pernambuco von Pilocarpus pennatifolius Lem., 2. Folia J. von Rio Janeiro von Pilocarpus Selloanus Engl.,

1) Bull. of Pharm. 1891, 10.
2) The Chemist and Drugg. 1891, 736.
3) The Pharm. Journ. and Transact. 1891, 837.

3. Folia J. von Piper Jaborandi Vell. — Der Ursprung des eigentlichen Opoponax ist unbekannt, das gegenwärtig in der Parfumerie als Opoponax bekannte ätherische Oel wird aus dem Gummiharz von Balsamodendron Kafal Kth. destillirt, welches von den Chinesen „Myrrh" genannt wird. — Während wir unter Valeriana die Wurzel von Valeriana off. verstehen, bezeichnet man als amerikanischen Baldrian diejenige von Cypripedium pubescens W. und C. parviflorum. — Unter Wintergreenöl sollte man das Oel von Gaultheria procumbens L. verstehen, in den Vereinigten Staaten wird aber dafür dasjenige von Pyrola umbellata L. verstanden. — Amerikanischer Wurmsamen ist Chenopodium ambrosioides var. anthelminticum. — Für die Rinde von Drimys Winteri, Cortex Winteranus, wird diejenige von Cinnamodendron corticosum und auch diejenige von Croton Malambo substituirt. — Um sich vor solchen Irrthümern zu schützen, schlägt der Verfasser vor, dass in allen Fällen der botanische Name dem vaterländischen in Klammern beigefügt werde, dass man ferner durchaus vermeiden sollte, mit demselben Namen zwei ganz verschiedene Drogen zu bezeichnen und dass man ein genaues Verzeichniss der Synonyma aufstellen sollte.

Untersuchungen einiger narkotischer Versuchspflanzen von den Rieselfeldern Berlins hat O. Schweissinger[1]) angestellt zur Entscheidung der Frage, ob der Alkaloïdgehalt narkotischer Kräuter bei deren Cultivirung niedriger werde. Als Schlussfolgerung geht aus den Untersuchungsbefunden hervor, dass wildwachsende und auf den Berliner Rieselfeldern cultivirte Arzneigewächse (Aconitum, Hyoscyamus, Datura Stramonium) eine erhebliche Verschiedenheit im Alkaloïdgehalt nicht zeigten mit Ausnahme von Belladonna (wildes Kraut 0,40, cultivirtes 0,17 %).

Arasá, eine in Uruguay und Brasilien einheimische Droge, hat sich gegen Menorrhagie durchaus bewährt, auch sogar in solchen Fällen, wo Hydrastis canadensis durchaus versagte. Die wirksame Substanz, welche chemisch noch nicht festgestellt ist, findet sich in den knolligen Anschwellungen der Wurzel des Arasá-Strauches und zwar vorwiegend in der ziemlich dicken Rinde der Wurzel. 2 g der letzteren werden mit einer Tasse Wasser gekocht und ebenso wie Hydrastis, einige Tage vor sowie während der Menstruation täglich 1—3 Mal genommen. Der Geschmack dieser Droge ähnelt dem der Cascarille und sollen irgendwelche Nebenwirkungen durchaus nicht vorhanden sein[2]).

Das *Pfeilgift des Zwergstammes* der Monbutti's in Centralafrika wird nach Parke und Holmes[3]) aus Theilen verschiedener Pflanzen bereitet. 1. Eine Rinde, welche in frischem Zustande angewendet werden muss. Dieselbe ist aussen dunkelbraun,

1) durch Pharm. Ztg. 1891, 607.
2) durch Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1891, 822.
3) The Pharm. Journ. and Transact. 1891, 1085, 917; siehe auch die Ausführungen von T. H. hierzu in Pharm. Ztg. 1891, 36, 381.

innen hellroth gefärbt und ca. 1/2 Zoll dick. Dieselbe stammt von einem Baume, welcher von den Eingeborenen Elinda genannt wird und welcher mit Erythrophloeum Guineense Don. identisch sein dürfte. 2. Ein grosses grünes Blatt von einer Pflanze stammend, welche ganz gemein in den Wäldern des Kongogebietes vorkommt. Dasselbe ist breit lanzettlich, ganzrandig, drei bis vier Fuss lang mit hervorragender Mittelrippe. Die Pflanze wird Kemkanugee oder Benbedo genannt und ist wahrscheinlich Palisota Barteri Benth. 3. Eine Kriechpflanze von 20 bis 40 Meter Länge und 1 bis 2 Zoll Durchmesser, welche in bestimmten Zwischenräumen von 4 bis 5 Zoll mit Dornen besetzt ist. Der Stamm ist von bräunlicher Farbe und im jugendlichen Zustande leicht zerreiblich. Zur Bereitung des Giftes wird ein 3 bis 4 Fuss langes Stück vom Ende des Schösslinges angewendet. Diese Pflanze ist wahrscheinlich Combretum grandiflorum. 4. Der 2 Zoll starke Stamm eines 10 bis 12 Fuss hohen Strauches, welcher vielfach in den Wäldern angetroffen wird und Tarfa oder Soomba genannt wird. Die Blätter sind oval mit hakenförmiger Spitze. Sie besitzen einen hervortretenden Mittelnerv und auf jeder Blatthälfte noch einen in der Nähe des Blattrandes verlaufenden Nerven. Holmes bestimmt diese Pflanze als Strychnos Icaja. 5. Bohnengrosse Samen von dunkelbrauner Farbe. Dieselben stammen wahrscheinlich von einer Tephrosiaart. Zur Bereitung des Giftes werden die gepulverten Ingredienzien zu einer Pasta verarbeitet, mit welcher die Pfeile bestrichen werden. Das Gift soll nach längerer Aufbewahrung an Wirksamkeit einbüssen. Nach den Mittheilungen von Parke gingen die damit Verwundeten an den Erscheinungen von Tetanus zu Grunde. Als Gegengift wird ein weisses Pulver angewendet, welches sich als einfache Holzasche erwies. Ferner Blätter von drei verschiedenen Pflanzen und eine junge Baumrinde, deren Ursprung nicht festgestellt werden konnte. Die eine Blattsorte dürfte vielleicht von Unona lucidula Oliv. abstammen.

Bei Untersuchung einiger *Balsame, Harze und Gummiharze* nach dem in den Helfenb. Annalen 1889, 18 besprochenen Verfahren erhielt E. Dieterich[1]) folgende Ergebnisse:

Tabelle siehe folgende Seite.

Verfasser bezweifelt, ob es immer möglich sein wird, eine rohe Asa foetida zu erhalten, die den Anforderungen der Pharm. Germ. III. entspricht, und empfiehlt zur Herstellung von Präparaten mit Gummiharzen, die auf nassem Wege gereinigten Harze anzuwenden.

Chutáma-Harz ist ein aus dem Stamm eines an der Westküste Mexikos wachsenden Laubbaumes fliessendes pechartiges Gummiharz von nicht unangenehmem Geruch. Durch Behandlung desselben mit 95%igem Alkohol wird eine braune weiche Harz-

1) Helfenb. Annal. 1890, 9.

	Proc. in Alkohol lösliche Theile	Proc. Asche	Säurezahl	Esterzahl.	Verseifungszahl	spec. Gew.
Asa foetida cruda .	15,43	66,0	—	—	—	—
	18,70	54,0	—	—	—	—
	53,60	15,6	—	—	—	—
Balsam. Copaiv. Maracaïbo	—	—	77,28	7,0	84,28	—
	—	—	82,88	7,0	89,8	—
Balsam. peruvian. .	—	—	56,0	170,8	226,8	—
Colophonium . . .	—	—	172,4	—	—	1,082
	—	—	176,7	—	—	1,078
	—	—	176,7	—	—	1,079
	—	—	169,4	—	—	1,075
	—	—	164,3	—	—	1,077
	—	—	168,9	—	—	1,078

masse gewonnen, wobei ein rother Farbstoff neben Gerbsäure in Lösung geht, während ein in Wasser lösliches Gummi und verschiedene organische und anorganische Verunreinigungen zurückbleiben. Chutâma besitzt bei 15° C. die Dichte von 1,2577, der Aschengehalt beträgt 2—5 %. Das rohe Harz löst sich in Methylalkohol, Aethylalkohol, Chloroform, Eisessig ganz oder theilweise auf, sehr leicht in Aceton. In dem mittels Aetzkali gewonnenen Schmelzproducte ist Protocatechusäure enthalten. In Schwefelkohlenstoff löst sich ein Theil auf, ein anderer nicht; beide Theile lassen sich als (α- und β-)Harzsäuren darstellen. Der in Schwefelkohlenstoff gelöste Theil erscheint nach Verdunstung des ersteren aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt, als eine glasige, gelbbraune Masse mit muscheligem Bruche und von aromatischem Geruche. Das α-Harz verseift sich ferner in Kalilauge und absorbirt lebhaft Jod. Die in Schwefelkohlenstoff unlösliche Rohmasse liefert nach einer ähnlichen Behandlung mit Alkohol und Wasser das β-Harz als braune, durchsichtige Masse, welche mit Kalilauge gleichfalls verseifbar ist und die Jodzahl 68,8 besitzt. Nach der Elementaranalyse ergab sich die Zusammensetzung C 74,79, H 9,07 und O 16,14 für das α-Harz; C 67,09, H 7,17 und O 25,74 für das β-Harz [1]).

Als *wichtigste Kautschuksorten des Handels* [2]) unterscheidet man: 1. Hevea-Kautschuk aus dem Gebiet des Amazonenstromes. 2. Castilloa-Kautschuk aus Mexico, Centralamerika, Venezuela, Ecuador, Peru etc. 3. Ceara oder Pernambuco-Kautschuk aus Brasilien von Hancornia speciosa Gom.

1) Centralorg. f. Waarenk. u. Techn. 1891, 244; durch Pharm. Post 1891, 1014.
2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 190.

4. Rangoon oder Penang-Kautschuk von Urceolaarten aus Ostindien. 5. Afrikanischer Kautschuk von Vahea gummifera Lam. Die Kautschukgewinnung wird an der Westküste von Kap Juby bis Kap Mossamedes betrieben und erstreckt sich, wie man nach Mittheilungen von Afrika-Reisenden annehmen kann, quer durch Afrika. Leider werden dabei die ganzen Pflanzen vernichtet, so dass es an der Küste nur noch wenige giebt. Der Milchsaft wird über Feuer eingedickt oder auch ausgesalzen und das Product zu Kugeln geformt. Als Sorten werden unterschieden: Mozambique, Leone, Niger-Loando etc. Die Kautschukmilch zeigt im Mittel 1,01 spec. Gewicht. Es enthielt:

	Heveamilch	Ficusmilch
Wasser	56,4 %	82,30 %
Kautschuk . . .	31,7 „	9,57 „
Harz	2,9 „	3,76 „

Reiner Kautschuk entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$ oder $C_{20}H_{32}$.

Ueber die *Herkunft des Kautschuks*. Im Handel befinden sich 30—40 Arten und Grade von Kautschuk (India rubber), welche durch die verschiedenen Arten der Behandlung des Rohsaftes bedingt werden. Als die beste Sorte wird der Para-Kautschuk geschätzt, welcher aus dem Flussgebiet der Purus, Nebenfluss des Amazonenstromes, herstammt. Man kennt zwei Grade der Feinheit: medium und coarse. „Caucho-rubber" kommt aus Peru von den Quellen des Amazonenstromes. Ceara-rubber besitzt weniger Elasticität und wird auch häufig „mule gum" genannt. Bahia, Pernambuco, Mangabeira liefert Gummi in dünnen Platten. Aus Central-Afrika stammt das Nicaragua-Gummi; „Carthagena strip" kommt aus Neu-Granada; Honduras liefert „Tuno". Weitere Mengen liefern Guatemala, Angostura, dem Paragummi sehr ähnlich. Guajaquil, Guyana, Colombia. Der asiatische Kautschuk stammt aus Assam und wird ausnahmslos nach Europa exportirt. Der Borneo-rubber ist von geringerer Qualität. Afrika liefert Gummi aus Madagaskar, welcher aus Tamative ausgeführt wird. Die besten Sorten kommen dem Paragummi sehr nahe. Das Congoland, Sierra Leone und Liberia an der Westküste exportiren grosse Mengen eines sehr guten Kautschuks [1]).

Die *einfachen Arzneistoffe der Araber im 13. Jahrhundert christlicher Zeitrechnung* von E. Sickenberger [2]).

Ein *Laboratorium für Pflanzenstoffe in den Tropen* von Th. Husemann [3]). An der Hand des Berichtes: „Mededeelingen uit's lands plantentuin. VII. Erste verslag van het onderyock naar de plantanstoffen van Nederlandsch Indie, door M. Greshoff. Batavia, Landsdrukkery 1891 (124 S. in gr. 8)" giebt Husemann eine vorzügliche Uebersicht über die Ergebnisse, welche im

1) Pharmaceut. Record, 1891, 456.
2) Pharm. Post 1891, 86. 205. 277. 370. 386. 393. 401. 409.
3) Pharm. Ztg. 1891, 36, 93 u. 109.

chemisch-pharmakologischen Laboratorium zu Buitenzorg bis dahin bei der chemisch-pharmakologischen Untersuchung der Pflanzenstoffe von Niederländisch-Ostindien erhalten wurden. Es genügt an dieser Stelle auf das Referat Husemann's hinzuweisen, da bereits der Jahresbericht 1890 (S. 8) eingehend Mittheilungen über die Arbeiten Gresshoff's gebracht hat.

Greshoff[1]) hat seine Studien über neue Pflanzenstoffe in tropischen Gewächsen fortgesetzt. In den Genera Pottsia und Aganosma (Apocynaceae) fand er ein dem Strophanthin ähnliches Glykosid, in Willoughbia ein einen blauen Farbstoff lieferndes Chromoglykosid. — In den zur Familie der Asclepiadaceen gehörenden Pflanzen liessen sich weder Alkaloïde noch Glykoside ermitteln. Es fanden sich überall nur harzartige, keinen Stickstoff enthaltende Stoffe. Selbst die giftigste aller Asclepiadeen Javas, Sarcolobus Spanoghei, macht davon keine Ausnahme; dieselbe enthält kein Cocaïn, wie eine ältere holländische Untersuchung behauptete, sondern ein curareähnlich wirkendes Harz, dem Greshoff den Namen Sarcolobid gegeben hat. — Die Familie der Anonaceen lieferte wiederum eine grosse Anzahl Alkaloïde, die zum Theil sehr schön krystallisirten und in einzelnen Geschlechtern nur in kleiner, in anderen dagegen, wie in Alphonsia und Guatteria, in reichlicher Menge vorhanden sind. — Fernere Studien betrafen die Artocarpeen und Urticaceen. In den Rinden von Streblus asper und Homoioceltis aspera finden sich Stoffe, die physiologisch und chemisch mit dem Antiarin aus Antiaris toxicaria Leschen. übereinstimmen. Das Faktum hat auch ein praktisches Interesse, weil das Pfeilgift Antjar, der getrocknete Milchsaft von Antiaris toxicaria, jetzt kaum noch zu erhalten ist und das daraus dargestellte Antiarin unter den nach Art des Digitalins auf das Herz wirkenden Stoffen gewisse Eigenthümlichkeiten zeigt, die es möglich machen, dass es besondere Heilwirkungen besitzt. Interessant ist das Auffinden eines Toxalbumins in dem Milchsafte von Streblus Mauritianus. Aus dem ihm nur in geringen Mengen zu Gebote stehenden Safte von Artocarpus venenosa, dem sehr gefürchteten, aber nach den in Buitenzorg unternommenen Prüfungen nur schwache Giftigkeit besitzenden Bulu ongko der Javanesen, konnte Greshoff ein giftiges Princip bisher nicht isoliren. — Das alle 3 Jahre im Buitenzorger Garten in grossem Maassstabe ausgeführte Beschneiden der Bäume lieferte ein sehr geeignetes Material zu Untersuchungen von Pflanzen aus anderen Familien und unterbrach die systematische Durchforschung. Greshoff wies dabei das Vorkommen von Blausäure bezw. Amygdalin in weiteren Gattungen der Pangiaceen und auch in einer Tiliacee, Echinocarpos Sigun, nach. Höchst merkwürdig ist das massenhafte Vorkommen von Solanin in Solanum auriculatum Act., das davon nicht weniger als 6 % einschliesst. Saponinartige Körper hat Greshoff wiederholt angetroffen, u. A. in den als

1) durch Pharm. Zeitg. 1891, 36, 763.

Kaffeesurrogat dienenden, kein Coffeïn enthaltenden Samen von Musaenda frondosa und in einem Fischgifte, das aus einer Barringtonia hergestellt wird.

Die *medicinische Anwendung der Blüthen* von Simmonds[1]). Ausser den bei uns bekannten erwähnt der Verfasser noch folgende Pflanzen, deren Blüthen arzneilich verwendet werden. — So sollen die Narzissen ein Emeticum sein, eine Abkochung der Blüthen von Genista scoparia als Diureticum Verwendung finden. In allen Bazaren von Bengalen ist die ganze getrocknete Pflanze von Viola odorata L. zu finden, deren Aufguss dort als Diaphoreticum und zur Würzung des Sherbets Verwendung findet. Die Türken bereiten ein erfrischendes Getränk aus den Blüthen von Nuphar luteum Sibth. et Sm. In Brasilien werden die Blüthen von Urena lobata L. als Expectorans angewendet. Hibiscus Rosa-sinensis L. bildet in China ein Tonicum und dient ausserdem zum Färben der Seide. Die getrockneten Blüthen der Chu-lan-pflanze, Chloranthus inconspicuus Sw., sind werthvolles Parfum des Thees. Hemerocallis graminea und Lilium bulbiferum L. sind in China bewährte Heilmittel bei Lungenkrankheiten. Die Blüthen von Paronychia argentea werden in Marocco als Diaphoreticum, diejenigen von Calotropis gigantea R. Br. als Digestivum, gegen Asthma etc., Ipomoea bona-nox als Mittel gegen Schlangenbiss angewendet. In Peru bereitet man aus den Blüthen von Thibaudia Quereme H. et B. eine aromatische Tinctur gegen Zahnschmerzen. In Goa, portugiesisch Indien, werden die Blüthen von Eleusine coracana Gärtn. als Heilmittel bei Brustkrankheit geschätzt. In Indien bereitet man aus den saftigen Blüthen von Erythrina indica Lam. einen Sirup, der bei Lungenaffectionen Anwendung findet. Cassia fistula L. liefert einen abführenden Saft, Vitex trifolia L. mit Honig ein Fiebermittel. Die Nagassarblüthen von Mesua ferrea L. werden in den indischen Bazaren als Stimulans, Stomachicum, Adstringens etc. feilgehalten. Die Blüthen von Michelia Champaca L. dienen ihres scharfen Geruches wegen den Hindus bei ihren religiösen Ceremonieen. Als Nahrungsmittel dienen in Indien die Blüthen von Bassiaarten.

Parfumindustrie in den Vereinigten Staaten. Der grosse Bedarf an wohlriechenden Essenzen, Pomaden, Seifen etc., den Nordamerika bisher aus Südfrankreich bezog, dürfte in Zukunft durch die dortige einheimische Industrie gedeckt werden. Namentlich in Florida und Kalifornien hat man in den letzten Jahren neben der Cultur officineller Gewächse auch diejenige der Parfumpflanzen begonnen und nach mehreren Berichten recht gute Resultate sowohl in Qualität als auch in Quantität erzielt[2]).

Die *Extraction von Parfüms mit Hülfe von Vaselin,* welches in hohem Maasse die Eigenschaft besitzt, ätherische Oele zu lösen und festzuhalten, ohne deren charakteristischen Geruch zu modificiren, wird in Frankreich ausgeübt, indem man die betreffenden

1) Pharm. Record 1891, Vol. XI, 209.
2) The Pharm. Era 1891, Vol. 6, 39.

Pflanzentheile in Filterpressen, welche auf 50° C. erwärmt werden, unter starkem Druck mit flüssiger Vaseline von 60° C. extrahirt. Die ausgepresste Vaseline kann dann beliebig lange Zeit aufbewahrt werden, ohne dass ein Verlust der Essenz oder eine Aenderung ihrer Eigenschaften stattfindet. Das Parfüm wird dann durch vorsichtige Destillation aus der Vaseline erhalten [1]).

Ueber *Wohlriechende Hölzer* macht John Jackson [2]) Mittheilungen, welche, soweit sie kommerzielles oder pharmaceutisches Interesse beanspruchen, hier wiedergegeben werden sollen. Das wichtigste wohlriechende Holz ist das Santelholz von Santalum album L. Das Holz folgender Pflanzen führt fälschlich den Namen Santelholz. 1. Plumiera alba L., eine Apocynee Westindiens. 2. Exocarpus latifolia R. Br. zu den Santalaceen, in Australien, dem östlichen Archipel und auf den Philippinen einheimisch. 3. Carissa sechellensis Baker, Apocyneen, ein sehr seltener, 30—40 Fuss hoher Baum der Seychellen. 4. Eremophila Mitchelli Bth. (Myoporineen) aus Queensland und Neu-Süd-Wales, dessen starkriechendes Holz zur Vertreibung von Insekten angewendet werden soll. 5. Myoporum platycarpum R. Br. Das Holz dieses Baumes besitzt im frischen Zustande einen angenehmen Wohlgeruch. 6. Eine unbekannte Crotonart auf Madagaskar, deren Holz als „Santal Vert" im Handel vorkommt und von den Hindus zum Verbrennen der Todten verwendet wird. 7. Epicharis Loureirii Pierre, zu den Meliaceen gehörig, ist in Yunnan und Cochinchina einheimisch. Es ist ferner zu erwähnen Quercus abelicea auf Creta, welche röthlich gefärbtes, sogenanntes falsches Santelholz liefert. Diese sämmtlichen Hölzer sind durch ihre Farbe, Consistenz und auch durch eine Verschiedenheit in dem Geruch leicht von dem echten Santelholz zu unterscheiden. Von anderen Hölzern wäre zu erwähnen: Cinnamom. Camphora Nees, der Kampherbaum. Ferner die Moschuspflanzen: Mimulus moschatus, Olearia argophylla (Kompositen) in Tasmania, Victoria und Neu-Süd-Wales; Marlea vitiensis Benth. (Cornacee) auf den Fidjiinseln einheimisch; Bursaria spinosa Cav. (Pittosporeen), ein australischer Baum, liefert ein Holz von sehr angenehmem, aber nicht beständigem Geruch. Unter dem Namen von Tonkabohnenholz ist in Australien Alyxia buxifolia R. Br. bekannt. Mit einem starken Kamphergeruch ausgestattet ist das Holz der ebenfalls in Australien einheimischen Callitris robusta und verrucosa. Als Mygall oder Violetholz ist dort ein zur Tabakspfeifenfabrikation benutztes Holz bekannt, welches von Acacia homalophylla A. Cunn. abstammt. Während der Blüthezeit besitzt dieser Baum namentlich unmittelbar vor eintretendem Regen einen so betäubenden Geruch, dass die mit dem Schneiden der Zweige beauftragten Arbeiter von Unwohlsein befallen werden.

1) Journ. de Pharm. et de Ch. 1891, Tome 24, 65.
2) Chem. and Drugg. 1891, Vol. 39, 220.

— Wahrscheinlich mit dem besten und andauerndsten Wohlgegeruch ausgestattet ist das Holz von Aquilaria Agallocha Roxb., eines immergrünen Baumes des östlichen Bengalens, Burmah und des malajischen Archipels. Dasselbe ist als Eaglewood oder Lign. Aloes bekannt und wird von den Eingeborenen Akyan oder Kayn Garu genannt. Ein anderes Aloëholz, bekannt als Linalva, stammt aus Mexiko und Veracruz und hat als Stammpflanze Bursera Delpechiana. Das wohlriechende Cedernholz kommt von Cedrus Libani Loud., Cedrella odorata L. Westindien und Juniperus Virginiana L. Das Rhodiumholz der kanarischen Inseln stammt von Convolvulus scoparius L. Das ätherische Oel desselben wird zur Verfälschung des Rosenöls benutzt. Ausser dem wohlriechenden Rosenholz, Polisanderholz von Icicaarten Südamerikas, giebt es auch ein Stinkholz von Ocotea bullata Nees ab E. (Laurineen) abstammend und auf dem Kap der guten Hoffnung einheimisch. Neuerdings ist die Aufmerksamkeit auf das Holz von Celtis reticulosa gelenkt worden, aus welchem Dunstan Skatol dargestellt hat. Als wohlriechendes Holz möge noch das von Saprosmaarten erwähnt werden.

Ueber einige *neue Gallen des Handels* machte C. Hartwich [1]) Mittheilungen. Unter dem Namen *persische Gallen* sind neuerdings Galläpfel im Handel, welche mit den deutschen und böhmischen von Cynips Kollari H. völlig identisch sind und deren Herkunft aus Persien zweifelhaft erscheint, da bis jetzt nicht bekannt ist, dass diese Galle soweit nach Osten hin vorkomme. Bisher sind aus Persien nur die aleppischen und diejenigen von Tamarix und Pistacia bekannt. — Ferner kommen aus China seit einigen Jahren pflaumenförmige Gallen zu uns, welche mit den im Jahre 1879 beschriebenen birnförmigen offenbar identisch sind. Diese sind sehr gerbsäurereich (72 %).

Ueber das *Wachsthum der Gallen* von Traill [2]).

Ueber die *Bildung von Phlobaphenen* von A. Tschirch [3]). Die Gerbstoffe kommen mit wenigen Ausnahmen in der lebenden Pflanze im Zellsaft gelöst vor. Beim Absterben, Trocknen etc. imbibirt sich stets die Zellmembran mit der Gerbstofflösung, indem der Plasmaschlauch für die Lösung permeabel wird. Die im Zellsaft gelösten Gerbstoffe oxydiren sich direct, oder, wenn sie Glykosidcharakter tragen, nach erfolgter Spaltung in den meisten Fällen zu rothbraunen Phlobaphenen. Diesem Verhalten verdanken z. B. Chinarinden, Zimmtrinden, Filixrhizom etc. ihre braune Farbe. Zu den Phlobaphenen gehören: Chinaroth, Tormentillroth, Filixroth, Ratanhiaroth, Eichenroth, Illiciumroth, Nelkenroth, Zimmtroth, Kinoroth, Catechuroth, etc. Die pathologischen Gerbstoffe oxydiren sich nur sehr langsam oder garnicht. — Gegen Wärme

1) durch Pharm. Ztg. 1891, 609.
2) The Chem. and Drugg. 1891, 227.
3) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 62.

sind die Gerbstoffe verschieden empfindlich. Sehr empfindlich ist der Gerbstoff des Thees. Werden die Blätter des Thees nach dem Welken und Rollen in den Fermentirungskasten gebracht, so werden sie in Folge der Umwandlung des Gerbstoffes in das Phlobaphen tief rothbraun, und das fertige Product ist braunschwarz: Schwarzer Thee. Werden die Blätter jedoch unmittelbar nach dem Pflücken in heissen Pfannen „gebraten", so wird der Theegerbstoff durch die Hitze zerstört, und die Blätter bräunen sich beim Rollen und Fermentiren nicht mehr, sondern bleiben dauernd grün: Grüner Thee.

Die *Beziehungen des Gerbstoffes zur Pflanzenchemie* von Th. Waage[1]). Entgegen anderen Aeusserungen hält derselbe seine früher näher dargelegte Ansicht aufrecht, nach welcher der Gerbstoffbegriff vorläufig genügt; er fasst die gerbstoffartigen Körper als esterartige Verbindungen der Gallus- oder einer ähnlichen Säure mit einem Gliede der Zuckergruppe, mit Phloroglucin, oder einer zweiten specifischen Säure auf. Weiterhin neigt der Verfasser betreffs der Eintheilung der Gerbstoffe der Ansicht Nickel's zu, der Gerbstoffe symmetrischer Abstammung — vom Phloroglucin — und solche nicht symmetrischer Herkunft — von den unsymmetrischen Trioxybenzolen — unterscheidet. Da Phloroglucin und Gallussäure sowohl neben einander als auch neben gerbstoffartigen Körpern nachgewiesen sind, so ist Verfasser geneigt, hieraus einen Schluss auf die Constitution der vorhandenen Gerbstoffe zu ziehen. Nach des Verfassers Ansicht werden spätere Untersuchungen ergeben, dass bei den meisten Pflanzen mehrere, mindestens aber zwei Gerbstoffe gleichzeitig vorkommen. Schliesslich weist Verfasser darauf hin, dass zwischen den Gerbstoffen und den Glykosiden nahe Beziehungen bestehen und dass beide Gruppen im Chemismus der Pflanze eine sehr ähnliche Rolle spielen.

Zwei als *Gerbstoffmaterial angebotene Rinden* untersuchten Th. Waage und P. Siedler[2]); die eine derselben wurde als bereits im Handel vorkommende sog. Togotorinde identificirt. Die jüngeren Stücke derselben zeigten ein weisses, bisweilen auch grünliches, leicht ablösbares Periderm. Die Innenseite ist hell, mit dunkleren, bogigstreifigen Linien durchzogen, welche mitunter ein marmorirtes Aussehen hervorbringen. Auf dem Querschnitt ist die Rinde anthocyanroth marmorirt. Der Bruch ist eben. — Die ältere Rinde bildet starke, einfach gerollte Röhren mit unebener Oberfläche. Ihre Innenseite ist ziemlich glatt und schwach längsstreifig, Querschnitt und Bruch gleichen denen der jüngeren Rinde. Die äusserste Schicht bildet ein aus 12 bis 16 Zellenlagen bestehendes Korkgewebe. Unter diesem findet sich ein ca. 40schichtiges, kleinzelliges Gewebe, dessen Elemente meist stark sklerosirt und reichlich mit weiten, bisweilen verzweigten Tüpfeln

1) Pharm. Centralh. 1891, 32, 247.
2) Ber. d. pharm. Ges. 1891, 77.

versehen sind; sie enthalten zahlreiche Calciumoxalatkrystalle. In ziemlich regelmässigen Gruppen finden sich in diesem Gewebe Zellen, welche einen gelbliche Inhalt zeigen, der Gerbstoff- und Phloroglucinreaction giebt. In diesem Grundgewebe liegen ausserdem noch Sekretbehälter, welche jedoch frei von diesen Stoffen sind. Die Zellinhalte mancher Grundgewebestreifen sind durch Phlobaphene schwach gefärbt. Die zweite, noch unbekannte Rinde kommt in starken, einfach gerollten Röhren in den Handel, denen die primäre Rinde fehlt. Aussen- und Innenfläche sind schmutzigbraunroth, erstere ist rauh, letztere glatt. Der Bruch ist wenig faserig. Das Vorkommen der gerbstoffartigen Körper ist ziemlich gleichmässig auf die Elemente des Rindenparenchyms vertheilt, dessen Membranen durchweg Phlobaphenfärbung zeigen. Die botanische Abstammung dieser beiden Gerbstoffrinden liess sich leider nicht feststellen.

Ueber die *Bestandtheile parasitischer Gewächse* hat M. A. Chatin[1]) Untersuchungen angestellt und u. a. gefunden, dass das Tannin der Mistel nicht identisch ist mit dem der Eiche, auf welcher sie wächst; denn dasselbe giebt mit Eisensalzen eine grüne, die Eichengerbsäure eine blauschwarze Farbe. Loranthus, welche auf Strychnos Nux vomica vegetirt, enthält keine Spur von Strychnin oder Brucin, Balanophora auf Chinabäumen keine Chinaalkaloïde. Die auf Orangebäumen schmarotzende Loranthus enthält nicht den gelben Farbstoff seiner Wirthspflanze, ebensowenig besitzt die auf Hanf wachsende Orobanche den Geruch des letzteren. Hydnora africana, ein bei den Hottentotten beliebtes Nahrungsmittel, wächst auf giftigen Euphorbiaceen. Hieraus geht hervor, dass der von den Parasiten absorbirte Saft bedeutend verändert wird.

Ueber die *Beschaffenheit der Aleuronkörner einiger Samen;* von Fr. Lüdtke[2]). Bezüglich der diagnostischen Verwendung der Aleuronkörner empfiehlt der Verfasser die Betrachtung derselben nach folgenden Gesichtspunkten: 1. Gestalt und Struktur der Aleuronkörner an Schnitten, welche in Alkohol macerirt und alsdann in Wasser beobachtet wurden. 2. Verhalten der Grundsubstanz gegen Wasser bezw. gegen Kalkwasser oder verdünnte Kalilauge. 3. Art der Vertheilung der Aleuronkörner innerhalb der Zelle und innerhalb der einzelnen Partien des Samens. 4. Art und Gestalt der verschiedenen Einschlüsse (Krystalloïde, Globoïde, Krystalle), sowie Beschaffenheit der Grundsubstanz. 5. Vertheilung der verschiedenen Arten der Aleuronkörner innerhalb des Samens. 6. Grössenverhältnisse der Aleuronkörner und ihrer Einschlüsse. 7. Begleiter der Aleuronkörner. Der Verfasser hat eine Anzahl pharmaceutisch wichtiger Samen nach den angeführten Richtungen hin untersucht und seine Resultate in einer Ta-

---

1) Compt. rend. CXII, 599 durch Pharm. Journ. and Transact. 1891, No. 1088, 960.
2) Ber. d. pharm. Ges. 1891, 53.

belle niedergelegt. Nach dem Vorschlage des Verfassers sollten nur solche Gebilde als Aleuronkörner bezeichnet werden, welche als Einschlüsse stets ein oder mehrere Globoïde enthalten müssen, Krystalloïde oder Krystalle führen können. Es würden dadurch jene zweifelhaften Gebilde ausgeschlossen werden, welche nur dazu beigetragen haben, die von den einzelnen Autoren aufgestellten Begriffe zu vorwirren.

Ueber die *Gegenwart und über die Rolle des Schwefels in den Pflanzen* haben Berthelot und André [1]) Untersuchungen angestellt. Die Verfasser bestimmten die Menge des Schwefels organischer Verbindungen während bestimmter Wachsthumsperioden in folgenden Versuchspflanzen: Sinapis alba L., Camelina sativa Crantz, Allium Cepa L., Lupinus albus L., Urtica dioïca L., Tropaeolum majus L., Avena sativa L. Die hauptsächlichsten Ergebnisse sind bei Sinapis alba folgende: 1. Die Menge des Schwefels nimmt allmälig zu bis zur Blüthezeit. Das relative Verhältniss des Schwefels ist stärker im ersten Drittel der Wachsthumsperiode. 2. Der Schwefel erreicht in zusammengesetzten organischen Verbindungen ein Maximum während der Blüthezeit, dann nimmt er allmälig ab. Hierbei muss man annehmen, dass ein Theil des Schwefels aus den Sulfaten des Bodens stammt, während ein anderer Theil direct als organische Verbindung aus dem Boden aufgenommen wird. 3. Diese Annahme findet darin eine Stütze, dass der organische Schwefel sich in grosser Menge in der Wurzel, selbst beim Beginn der Blüthezeit vorfindet. Gegen das Ende der Blüthezeit ist er plötzlich in Wurzeln und Stengeln im Ueberfluss vorhanden. Urtica dioïca enthält im Stamm nur Sulfate, in den Wurzeln und Blättern organischen Schwefel. Bei Sinapis alba ist am Ende der Blüthezeit sehr wenig organischer Schwefel in den Blättern, sehr viel in den Inflorescenzen sowohl während der Fruktification als auch während der Blüthezeit enthalten. 4. Die Vertheilung des Schwefels im Samen ist bei den einzelnen Arten verschieden. Avena sativa enthält nur organischen Schwefel neben einer Spur von Sulfaten. Lupinus albus enthält nur 6,7 % des ganzen Schwefels in organischen Verbindungen. 5. Das Maximum des organischen Schwefels beträgt im Beginn des Aufblühens:

bei	Sinapis alba	35,6 %,	gegen das Ende 17,0 %
„	Camelina sativa . . .	32,0 „	„ „ „ 17,0 „
„	Tropaeolum majus . .	9,0 „	„ „ „ 2,9 „
„	Avena sativa	8,3 „	„ „ „ 1,4 „
„	Allium Cepa	22,5 „	„ „ „ 1,8 „
„	Lupinus albus	9,5 „	„ „ „ 1,0 „

Die schliessliche Verarmung der Pflanze an Schwefel scheint bedingt zu sein durch eine Umwandlung desselben in flüchtige Verbindungen oder durch eine Reduction während der Reifeperiode der Samen.

Die gelbfärbenden Körper, welche aus bekannten und unbe-

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris 1891, T. V, No. 8, 572.

kannten Pflanzenstoffen gewonnen werden, von Arnaudon[1]). Die gelben Farben der Pflanzenwelt haben vor den künstlichen Theerfarben mannigfache Vorzüge. Die alkaloïdartigen gelben Stoffe bieten für die Fixirung auf das Gewebe die günstigsten Bedingungen. Ihre alkalische Natur schützt sie vor der Entfärbung durch Säuren, andererseits werden sie durch die leichte Verbindung mit Gerbstoffen in Körper übergeführt, welche sich leicht und widerstandsfähig gegen äussere Einflüsse auf der Gewebefaser niederschlagen. So ist das Berberintannat eine prachtvolle gelbe Farbe, welche Seidenstoffe und mit Sumach gegerbte Häute dauernd gelb färbt und deren Beständigkeit und Glanz durch die Einwirkung von Zinnchlorür noch erhöht werden kann. Die gelben Farbstoffe des Pflanzenreiches vertheilen sich in folgende Familien: 1. Familie der Berberideen. Berberin wird von folgenden Arten gewonnen: B. vulgaris L. und seine Varietäten, B. canadensis, B. longifolia, B. empetrifolia Lam., B. macrophylla, B. aurahnacensis, B. buxifolia, B. Darwinii Hook., B. quindinensis, B. pallida. Die Mehrzahl derselben ist amerikanischen Ursprungs. Von asiatischen Arten ist zu erwähnen: B. aristata D. C. und chitra, an den Abhängen des Himalaya und auf Ceylon. Westlich vom Himalaya B. Lycium Royle, das sogenannte Rushmal, B. Thubergii, sowie B. sinensis Desf. wird in China angewendet. Dieselbe liefert ausserdem die als Indian Barberry bekannte Wurzel, aus welcher das Rusot der Inder dargestellt wird. — Von der Gattung Mahonia liefern gelbfärbende Stoffe: Mahonia aquifolium Pursh, M. japonica, M. fascicularis Lindl., M. glumacea etc., sämmtlich tropische Gewächse, welche aber leicht acclimatisirt werden können. Zu erwähnen ist ferner Podophyllum peltatum L., die Wurzel des Saint-Jean von Rio-Grande und Leontice Thalictroides, beide in Südamerika einheimisch. — 2. Familie der Menispermeen. Wie bei den Berberideen vom Axiahantino, so ist hier das Berberin von dem farblosen Kolumbin und zuweilen auch noch von einem gelb gefärbten Körper saurer Natur begleitet. Gelbfärbende Substanz enthält Jateorhiza Calumbo, Cocculus fibraurea und Fibraurea tinctoria Laur. — 3. Familie der Ranunculaceen. Coptis teeta (8 bis 9 % Berberin), Coptis trifoliata. Xanthorrhiza apiifolia L'Hér., U. St., Delphinium camptocarpum in Persien. Hydrastis canadensis L. Hydrastis bonadensis in Westafrika (4 % Berberin). Thalictrum flavum L., Thalictrum angustifolium Jacq., Caltha palustris L., Adonis apennina etc. enthalten sämmtlich in der Rinde und in den Markstrahlen gelbfärbende Stoffe, besonders in einer bestimmten Entwickelungsperiode. — 4. Familie der Xanthoxyleen. Xanthoxylon fraxineum Willd., in Nordamerika, Xanthoxylon clava Herculis L. et var: caribeum Lam., auf den Antillen, Xanthoxylon ochroxylon, Bosua in Centralamerika enthalten ein gelbes Princip, welches unter dem Namen Xantopikrit bekannt ist. — 5. Familie der Rutaceen, Diosmeen. Zeria octandra in Südaustralien, Zeria lanceolata

1) Moniteur scientifique 1891, V. 483.

in Tasmanien, Cyminosma oder Achronichia in Indien, China und Australien, Toddalia aculeata P., welche Pflanze die Jean-Lopez-Wurzel in Indien und Afrika liefert, Toddalia paniculata auf Réunion oder Bourbon enthalten ein dem Berberin ähnliches Alkaloïd. — 6. Familie der Anonaceen. Colochyni polycarpa (?) an der Westküste von Afrika enthält Berberin. — 7. Familie der Apocyneen. Tabernaemontana, der „Hopfen" Australiens, Ochrosia borbonica auf Réunion, Carissa xylopicron Pet. Th., Cerbera borbonica enthalten ein gelbfärbendes, dem Berberin ähnliches Alkaloïd und werden auch vielfach arzneilich angewendet. — 8. Familie der Leguminosen. Geoffroea inermis Sw., im tropischen Amerika als wurmtreibendes Mittel angewendet, soll nach Gastell Berberin enthalten. Die Rinde von Pterocarpus flavus Lour. wird in China zum Gelbfärben der Seide verwendet. Weniger wichtig sind Homalium racemosum Jacq., in Brasilien einheimisch, und Andira inermis Kth. und racemosa Lane. — 9. Familie der Papaveraceen. Chelidonium majus L. enthält Chelerythrin oder Sanguinarin in Verbindung mit dem farblosen Chelidonin. Der gelbfärbende Stoff findet sich in allen Pflanzentheilen, besonders zu der Zeit, welche der Fructification vorangeht. Sanguinaria canadensis L. wird von den Eingeborenen zum Färben der Haut und zum Tättowiren angewendet. Glaucium flavum Crtz., eine auch in Deutschland einheimische Pflanze, enthält Chelerythrin. — 10. Familie der Gentianeen. Gentiana lutea L. enthält eine gelbe Substanz, das Gentenin, in Verbindung mit dem Gentianin. Gelbe Stoffe enthalten ferner: Agathobes, Exacum bicolor, Ophelia elegans. — Auch die Familie der Compositen enthält gelbfärbende Pflanzen: Tanacetum, Rudbeckia, Taygetes, Anthemis, Calendula, Koelreuteria etc.; ferner eine Pflanze, welche in Assam unter dem Namen Unpar bekannt ist, ausserdem enthalten einige Arten von Rhus gelbfärbende alkaloïdartige Substanzen.

Beiträge zur pharmakognostischen Mikroskopie lieferte E. Vinassa. Die Untersuchungen des Verfassers betreffen vornehmlich die Anwendung von Färbemethoden, welche in der anatomischen Botanik theils zu Demonstrationszwecken, theils zur pharmakognostischen Differenzirung dienen sollten. — Die in Anwendung gebrachten subjectiven Farben, also diejenigen, welche ohne Beizen, Mordants, die Faser direct tingiren, lassen sich in drei Gruppen theilen. Zunächst in solche, welche nur das Parenchymgewebe färben, zweitens in solche, welche nur die verholzten Elemente, Kollenchym, Gefässe, event. Kernscheiden etc. tingiren, und schliesslich solche, welche nur das Gewebe differenziren, d. h. aus dem gefärbten Parenchym die verdickten Zellen schärfer herausheben. Es ist unbedingt nothwendig, dass das Protoplasma gelöst ist, denn es schlagen sich diejenigen Farbstoffe, welche sonst nur die verdickten Zellwände färben, auch im abgestorbenen Protoplasma nieder, während die feinen Zellwände nicht tingirt er-

1) Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie 1891, VIII, 84.

scheinen. — Das Färben wird in folgender Weise vorgenommen. In einer Porzellanschale wird eine ungefähr halb- bis 1 %ige Tinktionsflüssigkeit handwarm gemacht, und in diese werden die Schnitte einige Minuten — meist sind 2 bis 3 Minuten schon genügend — gelegt. Hierauf werden sie herausgefischt, in eine gewöhnliche Theekugel eingesperrt und unter constantem Wasserstrahl vollständig ausgewaschen, so lange bis kein Farbstoff mehr ins Wasser übergeht. Das Auswaschen muss so lange fortgesetzt werden, um ein späteres Färben der Gelatine zu verhüten. Beim Auswaschen der gefärbten Schnitte hat man darauf zu achten, dass der Strahl nicht direct auf die Theekugel fällt, da sonst ein Zerreissen der feinen Gewebe zu leicht eintritt. Zur Differenzirung der Gewebetheile wird folgende Methode angewendet: Die gut ausgekochten Schnitte werden in eine sehr stark verdünnte Tinctionsflüssigkeit gelegt, welche bis zum ersten Blasenaufwerfen erwärmt wird. Man lässt die Schnitte so lange liegen, bis die Farbe der Flüssigkeit fast ganz verschwunden ist und die Schnitte dunkler gefärbt erscheinen als die Lösung, worauf sie ebenfalls in einer Drahtkugel unter dem Wasser gut ausgewaschen werden. — So giebt es eine grosse Anzahl von Doppeltinctionen, welche prächtige Kontraste zeigen. Es wird zuerst der Schnitt in die Tinctionsflüssigkeit gelegt, welche das verdickte Zellgewebe färbt, hierauf muss das Präparat stark ausgewaschen werden und kommt erst dann in das etwas alkalische, auf 100° erwärmte Bad, in welchem sich die Farbe für das Parenchym befindet. Als besonders schöne Doppelfärbungen führt der Verfasser folgende an: Solidgrün und Deltapurpurin; die Gefässe werden prachtvoll grün, das Parenchym aber roth tingirt. Mit Solidgrün gefärbte Präparate halten sich jahrelang. Namentlich ist diese Doppeltinction bei Wurzeln der Monokotylen zu empfehlen; es hebt sich die grüne Kernscheide prachtvoll von dem rothen Grunde ab. Statt Solidgrün kann auch ein anderes Grün, z. B. Brillantgrün, Methylgrün, Victoriagrün etc. angewendet werden, je nachdem eine bläuliche oder gelbliche Nuance gewünscht wird. — Eine besonders schöne dreifache Färbung ist ein Querschnitt durch die Kartoffel, bei welchem die Gefässe grün, die parenchymatischen Zellen roth und die mächtigen Stärkekörner durch Jodjodkalium violett gefärbt sind. Interessant sind auch die Tinctionen der Gefässbündel der Dikotylen, indem sich die verdickten Gefässe mit der einen Farbe tingiren, während das dazwischen liegende Cambium mit der zweiten sichtbar gemacht werden muss. Es ist bekannt, dass die Jahresringe gewisser Hölzer schwer zu zählen sind. Streicht man mit einem Pinsel, der in Methylviolettlösung getaucht ist, rasch über die etwas geglättete Stelle und wäscht die Farbe aus, so erscheinen die Jahresringe deutlich gefärbt und differenzirt. — Will man z. B. den Sitz des Gerbstoffes in einem Gewebe feststellen, so hat man dasselbe mit einem sonst nicht fixirbaren Farbstoff zu behandeln; es wird sich dann diejenige Partie dauernd färben, welche das Tannin enthält, da

sonst der Farbstoff auswaschbar ist, z. B. mit gewissen Oxyazofarbstoffen. — Im Allgemeinen hat der Verfasser gefunden, dass diejenigen Farbstoffe, welche Wolle und Seide subjectiv färben, die verdickten Zellen tingiren, während andererseits diejenigen Farben, welche nur das Parenchym färben, auf der Baumwolle subjectiv haften bleiben. Die Oxyazofarben färben die verdickten Zellen, sind indessen leicht auswaschbar. Die Tetrazofarben scheinen eine besondere Vorliebe für das parenchymatische Gewebe zu besitzen, während Amidofarben die verdickten Zellen vorziehen. — Behufs Einbettung in Glyceringelatine sind die gefärbten Präparate zu fixiren, und zwar benützt man bei Amidofarben, wie Methylenblau, Fuchsin etc., eine Beize von Gerbstoff und dann Brechweinstein bei Oxyazofarben, wie Ponceau etc., Zinnchlorid. — Das Verhalten von 51 verschiedenen Farbstoffen gegen Reagentien, anatomische Elemente, Wolle und Baumwolle etc. ist in zwei ausführlichen Tabellen niedergelegt.

B. Arzneischatz des Pflanzenreichs.

Amarantaceae.

Achyranthes aspera Linn. Die sich als Unkraut überall in den Gärten Indiens findende Pflanze findet wegen ihres Alkaligehaltes beim Färben und zur Darstellung alkalischer Arzneien Verwendung. Die bei 100° C. getrockneten Blätter, Stengel und Wurzeln lieferten nach C. J. H. Warden[1]) 24,334 %, beziehungsweise 8,672 % und 8,363 % Asche, welche 17,84, 32,008, 25,588 % Kali enthält.

Algae.

Prasiola japonica, in gebirgigen Gegenden Japans einheimisch, ist nach Mittheilung von Yatahe[2]) in der verschiedensten Zubereitung ein beliebtes Nahrungsmittel.

Amaryllidaceae.

Agave. Ueber die *Bereitung der Pulque* in Mexico[3]).

Amaryllis formosissima und *A. Belladonna L.* Aus der Zwiebel von Amaryllis formosissima, in Südamerika einheimisch und bei uns cultivirt, erhielt K. Fragner[4]) ein Alkaloïd, *Amaryllin*, das aus Alkohol in kurzen, zu kleinen Gruppen gehäuften Nadeln krystallisirt. Dasselbe giebt als charakteristische Reaction mit Schwefelsäure eine dunkelrothbraune Färbung, die nach längerer

1) Chem. News 1891, Vol. 64. 161.
2) Pharm. Journ. Transact. 1891, No. 1117, 406.
3) Pharmac. Record 1891, 437; auch Repert. d. Pharm. 1892, 30.
4) Pharm. Post 1891, 421; Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 24, 1498.

Zeit in eine braune übergeht. Mit Natriummolybdat und Schwefelsäure färbt es sich braungrün, dann, von den Rändern angefangen, dunkelgrün; mit Ammoniumvanadat und Schwefelsäure braun, dann grün. Aus den Zwiebeln von Amaryllis Belladonna — einheimisch auf den Karybeen, bei uns ebenfalls cultivirt — wurde ein Alkaloïd isolirt, welches aus Alkohol in längeren, farblosen Nadeln krystallisirt. Das *Bellamarin* wird bei 175° gelb, bei 179° braun und bei 181° schmilzt es vollkommen. Mit Schwefelsäure färbt es sich grau, beim Erwärmen schön roth. Mit Natriummolybdat und Schwefelsäure braun, dann vom Rande beginnend grün. Mit Ammoniumvanadat und Schwefelsäure blaugrün, dann braun. Sobald es gelungen ist, eine grössere Anzahl von Zwiebeln zu erhalten, will Fragner eine nähere Untersuchung der beiden Alkaloïde vornehmen.

Asclepiadaceae.

Mittheilungen über den Bau auch der pharmaceutisch wichtigen Arten (z. B. Condurango) finden sich in: Karl Treiber, *Ueber den anatomischen Bau des Stammes der Asclepiadeen* [1]).

Bemerkungen über einige ostindische Medicinalpflanzen aus der Familie der Asclepiadaceen von D. Hooper [2]). Die Asclepiadeen besitzen arzneilich sehr wirksame Körper, welche eine dem Digitalin ähnliche Wirkung verursachen; sie enthalten auch einen Milchsaft, welchem purgativ-narkotische Wirkung zukommt. So verursachen z. B. die Blätter von Cryptostefia grandiflora eine Vergiftung mit tödtlichem Ausgang, obgleich durch die chemische Untersuchung kein Alkaloïd, sondern nur ein kautschukartiger Körper constatirt werden konnte. — Asclepias curassavica L. ist eine ausserordentlich wirksame Pflanze und wird als eine wahre Panacee gerühmt. Dieselbe wird namentlich als Emeticum und Expectorans gegeben. — Der Saft von Calotropis gigantea R. Br. und Calotropis procera R. Br. wirkt in kleinen Dosen auf die Kapillarien, in grösseren brechenerregend und als ein Purgativ. — Die Blätter von Tylophora asthmatica sind in der indischen Pharmakopöe officinell und werden als ein Emeticum und Ipecacuanhasubstitut bei Dysenterie gegeben. Das active Princip ist das Tylophorin, welches ausserdem noch in den Blättern von Tylophora fasciculata enthalten ist. — Daemia extensa R. Br. und Dregea volubilis werden medicinisch als Expectorantia verwendet. Sie enthalten ein bitter schmeckendes Glykosid und ein Alkaloïd. — Hemidesmus indicus R. Br. und Ichnocarpus frutescens, von den Hindus „Sariva" genannt, sind der Sarsaparille ausserordentlich ähnlich. — Cosmostigma racemosum wird gegen Krankheiten des Darmes und der Nieren mit Erfolg angewendet. Die Wurzel dieser Pflanze enthält viel Stärke, einige freie Fettsäuren, ein glykosidartiges Harz und ein Alkaloïd. — Die eigenthümliche Eigenschaft der Blätter von

1) Bot. Centralbl. 1891, XLVIII, 209.
2) Bullet. of Pharm. 1891, V, 211.

Gymnema silvestre R. Br., das Gefühl des süssen sowie bitteren Geschmackes aufzuheben, ist bekannt. — In den Knollen von Ceropegiasarten ist ein Bitterstoff enthalten, Stapelia reflexa und Boucerosia Aucheriana werden als Tonicum und Febrifugum angewendet. — Es werden ferner arzneilich verwendet von Cynanchum pauciflorum die Blätter, von Caralluma edulis und Caralluma fimbriata die ganze Pflanze, von Holostemma Rheedianum Spr. und Periploca aphylla die Blüthen, von Pentatropis spiralis und Pentatropis microphylla die Wurzeln, von Marsdenia Roylei die Balgfrüchte. Marsdenia tinctoria R. Br. und Gymnema tingens Spr. enthalten Farbstoffe und einen dem Kautschuk ähnlichen Körper, welche bisher aber noch keine commercielle Bedeutung erlangt haben.

Tylophora asthmatica (Asclepias asthmatica L.). Die in der indischen Pharmakopöe officinelle Pflanze hiess früher Asclepias vomitoria und Cynanchum vomitorium, welche Namen der therapeutischen Wirkung dieser Asclepiadee mehr entsprechen, denn solche gleicht ganz und gar der der brasilianischen Ipecacuanha, und man giebt in Indien und auf Mauritius die Tylophora asthmatica als deren Substituens. Die Blätter derselben sollen eine promptere und gleichmässigere Wirkung besitzen als die Wurzel. Die etwas scharf schmeckende Infusion jener wird durch Gerbsäure reichlich gefällt, ebenso durch neutrales Bleiacetat oder kaustische Pottasche, durch Eisensesquichlorid wird sie grün gefärbt. Die Wurzeln sind blassbraun, sehr leicht zerbrechlich, ungefähr 6 Zoll lang und ca. $^{1}/_{2}$ Linie dick. Sie schmecken zuerst süss, dann scharf, der Geruch der frisch getrockneten Droge erinnert an den alter Seife. Durch Behandeln des alkoholischen Extractes mit Wasser, Versetzen des Filtrats mit Ammoniak, Ausschütteln des dadurch entstandenen Niederschlags mit Aether erhielt D. Hooper[1]) das Alkaloïd Tylophorin. Seine Lösungen in Alkohol und Aether sind alkalisch, in Wasser ist es nur spärlich löslich. Mit Salzsäure und Salpetersäure bildet es prismatische Krystalle. Das reine Alkaloïd löst sich mit einigen Tropfen H_2SO_4 mit röthlich-brauner Farbe, die ins Rothe, dann ins Grüne und endlich ins Indigofarbene übergeht. Mit HNO_3 färbt sich das Alkaloïd zunächst purpurn und dann bei völliger Lösung in der Säure orangefarben. HCl löst es mit gelber, Fröhde's Reagens mit saftgrüner Farbe. Mit Kaliumbichromat und H_2SO_4 erhält man eine violettbraune Flüssigkeit. Tylophorinlösung entfärbt eine $KMnO_4$-Lösung, Eisenchlorid und Bleiacetat sind auf jene ohne Einwirkung. Verfasser hofft demnächst hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung des neuen Alkaloïds und dessen physiologischer Wirkung ebenfalls Mittheilung machen zu können.

Morrenia brachystephana Griseb. Der in grosser Menge sezernirte Saft dieser in Argentinien einheimischen, als Tasi unter den Eingeborenen bekannten Pflanze gilt als Galactagogum.

1) Pharm. Journ. and Transact. 1891, No. 1073, 617.

Der Saft ist gelblich, schleimig und besitzt einen süsslichen Geschmack. Besonders reich an demselben ist die Frucht und das Rhizom [1]).

Das *Rhizom von Morrenia brachystephana* ist von wechselnder Länge und misst 1—3 cm im Durchmesser, ist aussen dunkelgelb, im Innern schön citronengelb gefärbt. Das getrocknete Rhizom liefert 9,3 % Asche, welche Silicate, Carbonate, Phosphate und Chloride von Ca, Na, Mg und Ka sowie Spuren Eisen und Mangan enthält. Aus dem Rhizom isolirten P. Arata und C. Gelzer [2]) nach dem Verfahren von Stas-Dragendorff ein Alkaloïd, das Morrenin. Es ist in Chloroform oder Amylalkohol vollständig löslich und hinterbleibt beim Verdampfen des Lösungsmittels als dunkelbraunrothe, gelatinöse Masse von scharfem Geruch und äusserst bitterem Geschmack. Es schmilzt bei 106°, ist auch in Wasser und Alkohol löslich und giebt alle charakteristischen Alkaloïdreactionen. In Aether ist es unlöslich, kann also nicht identisch sein mit dem von Harnack beschriebenen Asclepiadin. — Der durch Auspressen der sehr saftreichen, birnengrossen Früchte der Pflanze gewonnene gelbweisse Milchsaft koagulirt bei 24stündigem Stehen wie Milch. Die vom Coagulum getrennte Flüssigkeit enthält Morrenin. Das Coagulum löst sich fast ganz in warmem Alkohol, die filtrirte hellgelbe Lösung scheidet beim Erkalten einen weissen krystallinischen Körper aus, der in Wasser unlöslich, in warmem Alkohol sowie in Aether und Petroläther reichlich löslich ist. Der von den Verfassern als Morrenol bezeichnete Körper schmilzt bei 168° und gab bei der Elementaranalyse Zahlen, die der Formel $C_{14}H_{22}O$ oder auch $C_{15}H_{24}O$ entsprechen können. Das Morrenol ist zweifellos verwandt, aber nicht identisch mit dem Asclepion aus Asclepias syriaca L. und mit dem Cynanchol, welches Butlerow aus dem Safte von Cynanchum acutum L. darstellte. — Die Untersuchung soll mit grösserem Material fortgesetzt werden.

Gymnema sylvestre R. Br. Die Blätter dieser Pflanze heben bekanntlich die Empfindung des bitteren Geschmackes auf und entwickeln beim Kauen einen reichlichen schaumigen Schleim. Zur Darstellung der Gymneminsäure besprengt man nach A. Quirini [3]) die feingepulverte Pflanze mit wenig 20 %ig. Sodalösung, macerirt 48 Stunden und trocknet das Pulver bei gewöhnlicher Temperatur. Das getrocknete Pulver wird alsdann in einem Extractionsapparate 24 Stunden hindurch mit Benzin ausgezogen und diese grünlich-braune Lösung eingeengt, nach dem Erkalten scheidet sich ein graugelber Niederschlag, die Gymneminsäure, ab, die mit kleinen Mengen Aether wiederholt gewaschen und schliesslich bei Zimmertemperatur getrocknet wird. Der Körper ist ein graubraunes krystallisches Pulver, von herbem

1) Amer. Drugg. 1891, Vol. XX, 250.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 24, 1849 u. 1851.
3) Pharm. Post 1891, 24, 660.

säuerlichem Geschmack, er besitzt die geschmackabstumpfende Wirkung der Blätter und hebt die Empfindung für süssen wie auch für bittern Geschmack auf. Die Säure löst sich in Wasser (1:100) unter Bildung eines reichlichen schleimigen Schaumes; von Weingeist wird sie mit gelbbrauner Farbe gelöst; sie ist unlöslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Mit Basen bildet sie Salze, die durch Wasser auch bei Zusatz von Alkalien nicht gelöst werden. Der Siedepunkt liegt zwischen 145—147°, bei stärkerem Erhitzen tritt H_2O aus, die Säure bräunt sich und verbrennt unter Entwicklung eines unangenehmen Geruches mit violetter Flamme unter Hinterlassung von Kohle. Die Gymneminsäure findet sich zu 4—5 % in den Blättern an Kalium gebunden; 30—40 Centigr. des Körpers bewirken Brechreiz. Um Zunge und Gaumen gegen bitteren Geschmack unempfindlich zu machen, empfiehlt Verfasser vor Einnahme eines bitteren Mittels den Mund mit 0,5 %iger wenig weingeisthaltiger wässeriger Lösung der Säure auszuspülen.

Gonolobus Condurango Triana. Gelegentlich einer *neuen chemischen Untersuchung der Condurangorinde* hat G. Carrara [1]) ein von dem Vulpius'schen Condurangin verschiedenes Glykosid isolirt. Durch Behandeln der gröblich zerkleinerten Rinde mit Alkohol von 95 % setzt sich beim Erkalten ein gelbliches Pulver ab, dessen in Aether unlöslicher Theil das neue Glykosid darstellt. Die wiederholt mit Alkohol und Aether gereinigte Substanz ist stickstofffrei und gab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_{40}H_{74}O_6$ entsprechen. Das Glykosid löst sich gut in heissem, sehr schwer in kaltem Alkohol, nicht in Petroleumäther, leicht in Chloroform. In Wasser ist es sehr wenig löslich, die Lösung trübt sich nicht beim Erwärmen und giebt mit Salzsäure versetzt keine Fällung mit Kaliumquecksilberjodid und Jodjodkalium. Der Schmelzpunkt liegt bei 112°. Es spaltet sich in mit Phenylhydrazin nachgewiesene Glykose und eine braunrothe Masse. Aus dem in kaltem Alkohol gelöst bleibenden und in Aether übergehenden Fettwachse erhielt Carrara durch Verseifen mit Kalilauge einen von ihm Conduransterin genannten, cholesterinartigen, aber amorphen und bei 52° schmelzenden Körper, dem die Formel $C_{30}H_{50}O_2$ zuzukommen scheint und der somit als Alkohol des Condurangowachses anzusehen ist. Ausserdem wurde noch das Vorhandensein von Zimtsäure constatirt.

Das Arzneibuch bezeichnet die Condurangorinde nur als muthmaasslich von „Gonolobus Condurango“ abstammend, damit den Erwägungen hervorragender Pharmakologen folgend. Gehe & Co. [2]) haben bereits Schritte gethan, um authentisches Material — Blätter, Blüthen und Früchte — der echten Droge zu beschaffen und hoffen, dass es nun möglich sein werde, zur

1) Gazz. chim. XXI, 2, 212 durch Pharm. Ztg. 1891, 382.
2) Handelsber. 1891, April, S. 16.

definitiven Feststellung der Abstammung geeignete Unterlagen zu liefern.

In einer erschöpfenden Studie über *Condurango und Condurangin* kommt Guyenot[1]) zu folgenden Schlüssen:

1. Condurangorinde, in Pulverform angewendet, zeigt günstigen Einfluss bei Schmerzen im Magen, Magengeschwür und Reizungen der Magenschleimhaut.

2. Magenkrebs wird durch Condurango nicht beeinflusst; wo dies der Fall gewesen sein sollte, liegen Irrthümer der Diagnose vor.

3. Condurangin bewirkt eine Störung des Organismus, welche zweifellos durch Zersetzung desselben bedingt wird.

4. Mit Rücksicht darauf, dass die chemische Natur des Condurangin noch nicht festgestellt und ebenso seine physiologische Action noch Zweifeln unterworfen ist, sollte für therapeutische Zwecke nur Condurangorinde, nicht das Condurangin Verwendung finden.

Artocarpoideae.

Carica Papaya L. (Papaya vulgaris D. C.) [2]). *Ueber Mamon, seine wirksamen Principien und deren Anwendung* von P. N. Arata[3]). Die Ansicht, dass dieser werthvolle Baum nicht asiatischen oder afrikanischen, sondern amerikanischen Ursprungs ist, sucht der Verfasser dadurch zu beweisen, dass der Name im Sanskrit fehlt und in den modernen indischen Sprachen abgeleitet wird von dem caribischen „Ababai" [4]). Die letzten Mittheilungen über Carica Papaya und dessen Alkaloïd Carpaïn brachte M. Greshoff (s. Jahresber. 1890, 8). Die Untersuchungen von Arata lassen sich folgendermaassen zusammenfassen: Die Früchte enthalten 14,929 % Samen und 49,009 % Saft. Der Papayasaft ist ein gelbliches Liquidum, welches, der Luft ausgesetzt, alsbald durch das Eintreten von Gährungserscheinungen getrübt wird. Hierbei ist ein Bacillus thätig, welcher aber auf das mit dem Saft in Berührung gebrachte Fleisch keine Einwirkung besitzt. Der frische Saft reagirt sauer und besitzt ein spec. Gewicht von 1,023. Durch Salzsäure entsteht ein Niederschlag, welcher im Ueberschuss der Säure löslich ist. Die durch Salpetersäure bewirkte Fällung wird dagegen bei weiterem Säurezusatz nicht wieder gelöst. Alkalische Flüssigkeiten erhöhen die Gelbfärbung, Wärme und Alkohol bringen einen Niederschlag hervor. Ebenso entsteht durch Quecksilberchlorid, Bleiacetat und Silbernitrat ein Niederschlag. Die Einwirkung des Saftes auf Fleisch gab folgende Resultate:

---

1) Bullet. gen. de Thérapeutique durch Pharm. Ztg. 1892, 169.
2) Carica Papaya L. gehört zu den Caricaceae.
3) Anales del Departamento Nacional de Higiene, Buenos Aires 1891. Núm. I, 2; durch Repert. der Pharm. 1891, 88.
4) Bereits von De Candolle ist Amerika als die Heimath erkannt.

	Nach 24stündiger Einwirkung bei 37°			Gesammt extract der Flüssigkeit in Gramm	Extract der Flüssigkeit, welche durch wiederholtes Anreiben des Fleisches mit der Hälfte seines Gewichtes Wasser erhalten wurde (in Gramm)	Gesammt extract in Gramm
	Gewicht des unveränderten Fleisches in Gramm	Abgepresste Flüssigkeit in Cubikcentimetern	Extract in Procent			
1. 1000,0 Fleisch, 300 cc Saft, 5 cc Salzsäure	911	310	5,41	16,771	22,652	39,42
2. 500,0 Fleisch, 200 cc Saft . .	447	250	5,70	14,25	17,280	31,53
3. 100,0 Fleisch angerieben mit 100 cc Wasser	90	110	2,85	3,135	—	3,135

Aus dem Papayasaft stellte der Verfasser durch Abdampfen bei einer Temperatur, welche 60° nicht überstieg, ein Extract dar, dessen Einwirkung auf Fleisch folgende Tabelle veranschaulicht:

1 kg Fleisch, angerieben mit 600 cc Wasser, welches	Gesammttrockenextract nach 24stündiger Einwirkung	Extract der Flüssigkeit, welche durch Behandeln des Fleischrückstandes mit der Hälfte seines Gewichts an Wasser erhalten wurde	Gesammtextract
3 % Papayaextract enthielt .	27,552	22,190	49,742
5 % Papayaextract enthielt .	31,104	22,260	53,364
7,5 % Papayaextract enthielt	28,778	22,12	50,898

Die mit Papayasaft erhaltenen Fleischextracte hatten folgende Zusammensetzung:

		Auf Trockensubstanz berechnet:
Wasser	20,400	—
Organische Stoffe	60,553	76,0716
Asche	19,047	23,9216
Chlor	1,190	1,4949
In Alkohol lösliche Stoffe (bei 80 °) . .	45,039	56,5816
„ „ unlösliche Stoffe (bei 80 °) .	54,961	69,0464
„ Aether lösliche Stoffe	1,742	2,1884
Gesammtstickstoff	6,050	7,7386
Eiweiss	0,501	0,6294
Propepton	6,443	8,0942
Pepton	7,159	8,9937

Diese angeführten Zahlen beweisen die hohe therapeutische Wichtigkeit des Papayasaftes.

Zur *Kenntniss von Carica Papaya;* von H. Helbing[1]). Nach dem Verfasser unterliegt es keinem Zweifel, dass die aus dieser Pflanze bereiteten Papaine oder Papayotine von verschiedener Stärke sind, werden doch unter diesen Namen wesentlich verschiedene Präparate verstanden und zwar: 1. an der Luft koagulirter Milchsaft, 2. durch Abdampfen eingedickter Milchsaft, 3. mehr oder weniger concentrirtes Pflanzenpepsin. Jede der drei Gruppen unter sich hat Präparate von grösster Verschiedenheit aufzuweisen, da ja der Gehalt des frischen Milchsaftes an activem Princip ebenso sehr wechselt, als auch die Reindarstellung des Körpers selbst je nach der angewandten Methode ein verschiedenes Präparat liefern muss. Ceylon liefert die Hauptmengen des koagulirten Saftes, Jamaika führt den concentrirten Milchsaft aus, welcher aus der unreifen Frucht bereitet wird und zwar von zwei Varietäten, einer grünlichen und einer röthlichen (letztere ist die werthvollere). Die Darstellung des concentrirten bezw. gereinigten Pflanzenpepsins geschieht grösstentheils in Deutschland und Frankreich. Obgleich im Anfang wohl nur der concentrirte oder selbst nur der koagulirte Saft Verwendung fand, so sollte heute doch ein Papain verabfolgt werden, das dem reinen Pflanzenpepsin so nahe wie möglich kommt, man sollte unterscheiden zwischen Papain (Papayotin) und Succus Caricae Papayae sicc. bezw. unter Papain nur das aus dem Succ. Caricae Papayae hergestellte Reinpräparat verstehen.

Nagelvoort[2]) hat gefunden, dass die in Detroit angepflanzte Carica Papaya, trotzdem sie in's Freie verpflanzt war, ihren *Alkaloïdgehalt* durch die Temperaturveränderung nicht eingebüsst hatte und in ihren Blättern 0,25 % Carpaïn, auf trockenes Material berechnet, enthielt.

Carica quercifolia (St. Hil.) Solms, in Paraguay und Argentinien einheimisch, ist von Th. Morong[3]) näher untersucht worden. Der Strauch mit symmetrisch aufstrebenden Zweigen erreicht eine Höhe von 15 Fuss und bildet in schattigen Wäldern ein dichtes Unterholz. Die glatten, dunkelgrünen Blätter sind gestielt, leierförmig lappig und tragen in ihren Axeln blaugrün bereifte, ovale, gestielte Beeren. Dieselben sind 10 bis 20 cm lang, viel kleiner wie die Früchte von Carica Papaya, die sogenannte Mamona. Sie enthalten zahlreiche Samen, welche in ein Mus eingebettet sind. Die vollständig reifen Früchte sind gelb gefärbt und schmecken weniger widerlich als die der Mamona. Zahlreiche Milchbehälter sind in allen Organen der Pflanze enthalten, besonders reichlich in den Blüthenstielen, der Oberfläche der Blätter und in der Fruchtschale der unreifen Beere. Der Geschmack der Milch ist leicht adstringirend, sie erscheint etwas schleimig und neigt, wenn sie der Luft ausgesetzt wird, zur Koagulation. Die Früchte dienen nicht als Nahrungsmittel, sondern

1) Ph. Ztg. 1891, 36, 168. 2) Americ. Journ. of Ph. 1891, Vol. 63, 487. 3) Bullet. of Pharm. 1891. V, 163.

werden nur wegen der wurmtreibenden Eigenschaften des Milchsaftes geschätzt. Die Blätter werden an Stelle von Seife zum Waschen und Reinigen von verschiedenen Gegenständen verwendet. Das hierbei thätige Princip ist unbekannt. Die hervorragende Wirksamkeit der Blätter, welche von Seiten der Eingeborenen gerühmt wurde, brachte den Verfasser auf den Gedanken, ihre verdauende Kraft zu untersuchen. Zu diesem Zweck umwickelte er Fleischwürfel und gekochtes Hühnereiweiss mit abgeschnittenen Blättern oder Blattstücken. Hierbei ergab sich, dass die eingeschlossenen Körper schon nach 24 Stunden verflüssigt waren. Der Milchsaft der Früchte scheint in dieser Beziehung schwächer zu wirken. Die Blätter von Carica Papaya standen denen von C. quercifolia bedeutend nach. Der Verfasser beabsichtigt, diese Versuche auch mit lebenden Blättern auszuführen. Zu erwähnen ist noch, dass Carica quercifolia in Paraguay in der That ein einheimisches Gewächs ist, während die vielfach cultivirte C. Papaya (s. oben) durch die Jesuiten eingeführt sein soll.

Ficus Carica L. Das im Saft enthaltene *peptonisirende Ferment (Cradin)* ist nach U. Mussi[1]) mit dem Papayotin nicht identisch. Es treten nämlich seine verdauenden Wirkungen wie bei dem Fermente von Carica Papaya nicht nur in alkalischen Medien, sondern auch bei Gegenwart verdünnter Salzsäure ein, und ausserdem ist Cradin nicht in Wasser löslich und wird aus seinen Lösungen nicht durch Alkohol oder Bleiacetat gefällt. In neutralen Medien wirkt Cradin nicht verdauend. Es ist stickstoffhaltig und bildet in trockenem Zustande eine brüchige, halbdurchsichtige, dunkelgelbe Masse, welche ein bernsteingelbes Pulver liefert. Im Wasser quillt es auf und giebt damit beim Schütteln eine milchartige Flüssigkeit. Man erhält es aus dem filtrirten sauren Safte der Frucht und der Zweige durch Abdampfen und Behandeln mit absolutem Alkohol, wodurch reichlicher, weisser Niederschlag entsteht, der mit Wasser gereinigt das Cradin bildet, das in alkalischer oder saurer Lösung Fibrin mit Leichtigkeit auflöst.

Ficus elastica L. Ueber die *radialen Stränge der Cystolithen* von F. elastica von A. Zimmermann[2])

Ficus nymphaeaefolia L. Durch Einschnitte in den Stamm resultirt ein *kautschukhaltiges* Exsudat, das Tescalama der mexikanischen Pharmakopoe. Der Milchsaft bildet nach Mittheilungen von Maisch[3]) rundliche, weiche, adhaesive, beim Mischen mit Erde plastische Massen; er ist grau, in dünnen Lagen weiss und durchscheinend, wird an der Luft hart und gelb, weshalb er unter Wasser aufbewahrt werden muss, besitzt keinen Geschmack, aber unangenehmen, urinösen Geruch. In heissem Wasser erweicht er. Nach Altamirano enthält er 15 % Kaut-

1) L' Orosi 1890, 364 durch Pharm. Ztg. 1891, 175.
2) Ber. d. d. bot. Ges. 1891, 17.
3) Americ. Journ. of Pharm. 1891, 67. Durch Pharm. Ztg. 1891, 251.

schuk, 55 in Alkohol lösliches Harz (Amatlin), 5 in Aether lösliches Harz, 17 Pektin und Salze und 2 unlösliche Materien. Man benutzt Tescalama zu Verbänden bei Knochenbrüchen und zur Bereitung poröser Pflaster.

Aristolochiaceae.

Aristolochia. Die Samen von *A. clematitis L.* und die Wurzeln von *A. rotunda L.* und *A. longa L.* hat J. Pohl[1]) auf ihre Bestandtheile untersucht. Mit heissem Petroläther wurde Chlorophyll, Oel und ein meist gallertartiger, doch auch krystallinisch zu gewinnender stickstoffhaltiger Körper isolirt. Der letztere zeigte sich physiologisch unwirksam. Sodann wurden die Substanzen mit warmem Alkohol (96 %) extrahirt. In diesem Extract fanden sich die färbenden und die bitteren Stoffe. Dasselbe wurde nach dem Eindampfen bis zur Sirupconsistenz mit Wasser aufgenommen und mit verdünnter H_2SO_4 versetzt. Der sich gut absetzende gelbbraune Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt, abgepresst, bei 40° getrocknet und dann im Soxhlet wochenlang mit Petroläther extrahirt, bis die letzte Spur des oben erwähnten N-haltigen Körpers ausgezogen war. Der Rückstand wurde mit Aether oder Alkohol erschöpft. Aus dem Extract fiel in beiden Fällen bald ein gelber, unter dem Mikroskop strahlig angeordnete Krystalldrusen zeigender Körper, welcher aus Aether 4—5 mal umkrystallisirt wurde. Das *Aristolochin* $C_{32}H_{22}N_2O_{13}$ löst sich in Aether, Chloroform, Aceton, Phenol, Essigsäureanhydrid, Anilin und Alkohol. Aus letzterer Lösung fällt es durch Wasser in Nadeln, die im letzteren Medium kalt sehr wenig, warm nur etwas stärker löslich sind. Unlöslich ist es in Petroläther, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Alkalien und die Hydrate der alkalischen Erden wirken lösend. Aus neutralen Lösungen in Wasser oder Alkalien wird Aristolochin durch neutrales und basisches Bleiacetat, kolloides Eisenoxyd, Zinksulfat und Silbernitrat, sowie durch gesättigte Kochsalzlösung gefällt. Niederschläge der drei letztgenannten Arten lösen sich in viel Wasser vollständig. Aristolochin reducirt nicht Kupferoxyd, es fällt auch nicht durch Kupfersulfat, Alaun oder Platinchlorid; es giebt die Millon'sche Reaction nicht. Aristolochin in heiss gesättigter Barytwasserlösung lässt beim Erkalten der Lösung ein Barytsalz fallen, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren gelbrothe Krystalle ergiebt, die sich nicht in Aether, wohl aber in Wasser und Alkohol lösen. Da die salzartigen Verbindungen des Aristolochins schon durch CO_2 zerlegt werden, so lässt es sich annehmen, dass in demselben keine Carboxylgruppe enthalten ist. — Was die physiologische Wirkung des Aristolochins auf Kaltblüter anbetrifft, so zeigte es sich für Kaltblüter (Frösche) vollständig indifferent. Bei Warmblütern (Kaninchen) führte es bei genügender Dosis zu

1) Arch. f. exp. Pathol. und Pharmakol. durch Apoth. Ztg. 1891, 642.

einer urämischen Intoxikation, derart, dass es alle bisher bekannten Nierengifte weit übertrifft. Das Symptom ist vermehrte Diurese. Schon 0,015 Aristolochin in 6 ccm H_2O mittels Na_2CO_3 gelöst) ergab bei einem 1290 g schweren Kaninchen nach subcutaner Application am selben Tage eine gegen die Vorversuchstage um das 2- bis 3fache gesteigerte, eiweisshaltige Urinmenge. Am nächsten Tage fanden sich im Harnsediment körnige Cylinder, Epithelcylinder, Epithelzellhaufen. Bei genügender Giftmenge tritt beim Versuchsthier, nach dem Diuresestadium, ein zweites Stadium auf, in dem der Harn spärlich und bluthaltig wird, mitunter ganz versiegt. Es tritt Parese der hinteren Extremitäten, Pendelbewegung des Kopfes, selten Trismus, dann Exitus ein. Wie auch die Section ergab, ist das hervorstehendste Symptom der Aristolochinwirkung eine ausgebreitete Nekrose der epithelialen Nierenelemente. Beim Hunde zeitigt das Aristolochin andere Wirkungen. Es veranlasst Erbrechen, diarrhöische Stuhlentleerungen, bei ausserordentlicher Puls- und Respirationsbeschleunigung Erniedrigung des Blutdruckes, mitunter Leberverfettung. Die Nieren zeigen sich bei der Section hyperämisch. Das Aristolochin zeigt sich in seiner specifischen Nierenwirkung dem Aloïn ähnlich, nur dass es sich ungefähr 10mal giftiger erweist. Pohl hält es, da sich der Mensch dem Aloïn gegenüber anders als der Hund verhält, d. h. Darmwirkungen, aber keine Nierenreizung zeigt, für nicht unwahrscheinlich, dass sich das Aristolochin auch als Abführmittel verwenden lässt. Da, wie vorher gesagt, Aristolochin für Kaltblüter indifferent ist, so wird eine eventuelle Wirkung von Aristolochiaarten gegen Schlangengift in einem anderen Bestandtheile der Pflanzen zu suchen sein. — Aus Rad. Serpentar. erhielt Pohl durch Destillation mit Wasser ein auf diesem in farblosen Tropfen schwimmendes, widerlich kampherartig riechendes Oel, das Frösche binnen kurzem nach einem Hypnosestadium narcotisirt und schliesslich tödtet. Weitere Berichte über das Oel liegen nicht vor.

Aristolochia reticulata Nutt. Ueber das *ätherische Oel* siehe Aetherische Oele.

Aristolochia indica L. Die Wurzel bildet in Indien eines der zahlreichen Mittel gegen Schlangenbiss, Febris intermittens, Kolik, Hydrops u. s. w. Alle Theile der Pflanze haben einen aromatischen Geruch, welcher an frischen Ingwer erinnert. Die in den Bazaren feilgehaltene Droge besteht aus den zu kreisrunden Bündeln zusammengeschnürten Stammenden mit den Wurzeln, welche $^1/_4$ bis $^1/_2$ Zoll im Durchmesser haben. Auf dem Querschnitt zeigt sich ein gelb gefärbter, keilförmiger Holzkörper. Die Rinde ist dick und korkig, von hellbrauner Farbe mit Längsrissen und zahlreichen warzigen Erhebungen. Der Holzkörper enthält zahlreiche Gefässe, die Markstrahlen sind deutlich differenzirt, die Rinde enthält einen Kreis von gelb gefärbten Steinzellen. Der Geschmack der Droge ist bitter, terpenthinartig,

aromatisch. Es ist W. Dymock und C. J. Warden [1]) gelungen, sowohl mit Aether, Chloroform und Amylalkohol einen alkaloïdartigen Stoff zu isoliren, welcher mit Alkaloïdreagention Niederschläge gab.

Araliaceae.

Aralia quinquefolia. Grosse Mengen des *nordamerikanischen Ginseng* werden nach China importirt. Fuller [2]) berichtet, dass nicht nur die wild wachsende Ginsengwurzel gesammelt wird, sondern dass man auch vielfach bemüht ist, die Production durch Anbauung zu vermehren. Zu diesem Zweck wird eine schattige Waldecke ausgewählt, welche bereits mit wildem Ginseng bewachsen ist, da diese Pflanze einen ganz eigenartigen Boden bevorzugt. Die Samen, von denen die rothen Ginsengbeeren je zwei enthalten, werden sorgfältig von der Pulpa befreit und ca. $^1/_2$ Zoll tief in den aufgelockerten Boden gedrückt. Ebenso werden die unansehnlichen Wurzeln zur Anpflanzung verwendet. Wenn die Anlage einigermassen sorgfältig gemacht ist, bedarf die Pflanze fast gar keiner Pflege und liefert bereits im dritten Jahre recht brauchbare Wurzeln.

Hedera helix. Ueber *Helixin, das Glykosid des Epheu* s. unter Glykoside.

Aquifoliaceae.

Ilex. Maté oder *Paraguaythee* wird nach Mittheilungen von Collin [3]) von 6 verschiedenen Ilex-Arten gewonnen: I. theaezans Bonpl. in Paraguay, I. ovalifolia bei Rio Pardo, I. amara Bonpl., Santa Cruz, Parana, I. crepitans Bonpl., Santa Cruz, Parana, I. gigantea Bonpl. Parana, I. Humboldtiana Bonpl., Rio Grande do Sul. Die Ernte des Maté beginnt im December und dauert bis zum August. Tauglich sind nur die jungen Zweige mit den Knospen und jungen Blättern, welche unmittelbar nach dem Einsammeln einem rohen Röstverfahren unterworfen und dann in ein grobes Pulver verwandelt werden. Nur in der Provinz Parana bedient man sich zum Rösten eiserner Pfannen, wie solche in China bei der Fabrikation des Thees im Gebrauch sind. Der nach Europa gelangte Maté besteht aus einem grünlich braunen, groben Pulver, in welchem zahlreiche gröbere Fragmente der Blätter und Zweige nachweisbar sind. Das Pulver besitzt einen loheartigen Geruch. Der wässerige Aufguss ist bräunlich gelb von einem Geschmack, der dem des Thees bedeutend nachsteht. — Das Blatt des Maté ist oblong, an der Basis keilförmig; der Rand ist mit sehr kleinen Zähnen versehen. Die Epidermis besteht aus unregelmässig polygonalen Zellen, welche von einer dicken, gestreiften Cuticula bedeckt sind, das Mesophyll aus zwei Reihen von Pallisadenzellen, von denen diejenigen der innern Reihe vielfach verzweigt sind und zuweilen Oxalatkrystalle ent-

1) Pharm. Journ. and Transact 1891, No. 1109, 245.
2) Pharm. Record 1891, XI, 120.
3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1891, Tome 24, 337.

halten. Der Mittelnerv ist biconvex; aber die obere Wölbung tritt wenig hervor. Unter der Epidermis liegt hier ein aus Zellen mit verdickten Wänden gebildetes Hypoderm, welches ein parenchymatisches Grundgewebe umspannt. Auch in diesem Gewebe enthalten einige Zellen Krystalle von Kalkoxalat. Der Holztheil hat die Form eines Bogens, der an beiden Enden nach Innen, ohne sich zu berühren, zurückgekrümmt ist. Derselbe besteht aus Gefässen und strahlenförmig angeordneten Tracheïden und ist von aussen von einem nicht zusammenhängenden Bastring umgeben. Bei der Untersuchung des Matépulvers sind folgende Elemente massgebend: Die gestreifte Epidermis, welche unterseits Spaltöffnungszellen aufweist, Pallisadenzellen, Trümmer des Holzringes aus Tracheïden, Holz- und Bastfasern bestehend, verzweigte Zellen des Mesophylls und endlich dicke punktirte, oft von krystallführenden Zellen begleitete Fasern der Pericycels. — Aus Brasilien werden jetzt jährlich 30000000 kg Maté ausgeführt.

Th. Loesener[1]) fasst unter *Ilex paraguariensis St. Hil.* alle Formen zusammen, die vorher unter folgenden Namen beschrieben oder abgebildet worden sind: Ilex Maté St. Hil., I. theaezans Bonpl. mss., I. paraguensis D. Don., I. vestita Reiss., I. sorbilis Reiss., I. domestica Reiss., I. paraguayensis Miers, I. curitibensis Miers, I. Bonplandiana Münter. Diese Gattung ist dann characterisirt 1) durch ihre keilförmigen, nicht unter 5 cm langen, in den Blattstiel verschmälerten, am Rande entfernt kerbig gesägten, unterseits keine schwarzen Punkte zeigenden Blätter, deren Mittelrippe oberseits nicht oder höchstens nur halb eingedrückt ist und bei denen die Oberseite nur wenig dunkler als die Unterseite erscheint, 2) durch ihre bei beiden Geschlechtern fasciculirten Inflorescenzen, ihre 4zähligen Blüthen und ihre auf der Dorsalseite in der Mitte erhaben längsgestreiften Pyrenen. Als Varietäten sind eine behaarte und eine unbehaarte zu unterscheiden. — Die Cultur der Matépflanzen will Verf. nicht weiter als bis zum Anfang des 17. Jahrhunderts zurückdatiren, wo sie von den Jesuiten in den zwischen Uruguay und Parana gelegenen sogen. Missionen in grossem Massstabe betrieben wurde. Der Gebrauch der Maté ist aber viel älter und bei den Indianern schon vor Ankunft der Spanier üblich gewesen, ja es lässt sich aus Pflanzenfunden, die Rochebrune in alten peruanischen Gräbern gemacht hat, schliessen, dass schon sehr frühzeitig der Maté ein Handelsartikel war, da I. p. aus Peru nicht bekannt ist, sein Vorkommen dort auch recht unwahrscheinlich wäre.

Apocynaceae.

Strophanthus. Ueber die *Strophanthussamen* bringt L. Reuter[2]) eine sehr interessante Mitteilung aus Crinon's Revue des médica-

1) Verhandl. d. bot. Ver. d. Prov. Brandenburg. 33. Jahrg. 1891. pag. 42.
2) Südd. Apoth. Ztg. 1891, 118.

ments nouveaux et de quelques médications nouvelles. Hiernach enthalten die Samen von Str. Kombé 9,5 pro mille, diejenigen von Str. glaber 50,0 (!) pro mille, endlich die von Str. hispidus 6,5 pro mille Strophanthin. Während aber die Samen der Varietät Kombé und glaber krystallisirbares (bezw. krystallisirtes) Strophanthin liefern, giebt die Varietät hispidus nur amorphes. An diesen sehr bemerkenswerthen Unterschied der beiden officinellen Strophanthus reiht sich ein noch wichtigerer: das amorphe Strophanthin der Varietät hispidus ist 2,5 mal weniger giftig als die krystallisirten Strophanthine der Var. Kombé und glaber, so dass also die Wirkungsintensität von 6,5 g amorphem Strophanthin gleich ist derjenigen von 2,6 g krystallisirtem. Vergleicht man daher die Wirksamkeit der Samen, so ergiebt sich, dass die Samen von Str. glaber (mit 50 pro mille Strophanthin) fünfmal giftiger sind als die von Str. Kombé, ferner, dass wieder die von Str. Kombé fünfmal giftiger sind als die Samen von Str. hispidus. Mit Recht hat das Arzneibuch die Anwendung von Str. glaber wegen der enormen Giftigkeit ausgeschlossen, trotzdem ist aber auch die Differenz in der Wirkung von Kombé und hispidus noch eine enorm grosse, ganz abgesehen davon, dass beide Varietäten verschiedene Strophanthine enthalten.

Das durch kalte Pressung aus den Strophanthussamen erhaltene Oel besitzt nach den Versuchen von E. Dieterich [1]) die Jodzahl von 90,10 bis 90,33, während ein ungenannter Chemiker [2]) eine Jodzahl von 95,3 bis 95,9 fand.

Aspidosperma. H. Rusby [3]) veröffentlichte eine Studie über die *Stammpflanze der Quebrachorinde* nebst einer instructiven Abbildung des Baumes. Burmeister sandte 1860 verschiedene Theile des Baumes an Schlechtendahl, welcher denselben als Aspidosperma erkannte und die Art A. Quebracho-blanco nannte. Diese Bezeichnung war insofern unglücklich gewählt, als die Pflanze, welche er später Aspidosperma Quebracho-colorado nannte, nicht zu dem genus Aspidosperma gehört. A. Q. blanco wächst in den centralen und nordwestlichen Theilen der argentinischen Republik und wahrscheinlich auch im nordöstlichen Bolivien, nördlichen Paraguay und südwestlichen Brasilien. Hieronymus beschreibt den Baum in den „Ic. et Desc. Plant. Rep. Arg.“ folgendermassen. Derselbe erreicht eine Höhe von 3 bis 4 Fuss. Der ganze Baum hat das Aussehen einer Trauerweide. Die Zweige sind dicht mit immergrünen, lanzettlichen Blättern bedeckt. Die Stammrinde älterer Bäume hat eine graubraune Oberfläche mit röthlich-braunem Grund. Die Innenrinde mit unverändertem Periderm ist gelblich-weiss, wird aber gelblich-braun bis ziegelroth, wenn man dieselbe an der Luft trocknen lässt. Die Zweige sind graugrün, aber bald bedeckt mit einem grauen oder gelblich-braunen, leicht sich loslösenden, weichen

---

1) Helfenb. Annal. 1890, 81. 2) Annal. di chimic. durch Apoth. Ztg. 1891, 167. 3) Bullet of Pharm. 1891, V., 13.

Periderm. Das Wasser, in welches die Samen geworfen werden, bekommt eine grüne Farbe und einen bitteren Geschmack. Thomas Morong bestätigt, dass Q. colorado zu einer ganz anderen Familie gehören muss und dass die Rinde dieses Baumes nur zu technischen Zwecken, als Gerbematerial etc., Verwendung findet, während er Q. blanco nur wenig angetroffen hat. Arzneilich wird ein Decoct der Q. blanco von den Eingeborenen gegen Malaria und Intermittens mit Erfolg angewendet. Diese Eigenschaft konnte an der nach Europa gesandten Rinde nicht constatirt werden, ist vielleicht nur eine Eigenschaft der frischen Rinde. Dagegen hat Penzoldt gefunden, dass das wirksame Princip sich darin äussert, die Blutkörperchen zu befähigen, eine grössere Menge Sauerstoff aufzuspeichern und den Geweben zuzuführen. Eine Beschreibung des genus Aspidosperma findet sich in Genera Plantarum von Bentham and Hooker, vol. II, p. 702, der Q. blanco von Hieronymus in „Ic. et. Desc. Plant. Rep. Arg." p. 56.

Apocynum venetum L. Die ca. 2 m langen, unten finger- oben bleistiftdicken Triebe dieser Pflanze wurden mit Wasser und Alkohol extrahirt. Beim Verjagen des Alkohols aus dem alkoholischen Auszuge entstand ein grüner Niederschlag, welcher leicht in Aether löslich war, unter dem Mikroskope vollständig amorph erschien und wahrscheinlich aus Wachs, Harz, Fett und Chlorophyll bestand. Derselbe war auf den Thierorganismus ohne Wirkung. Der wässerige Auszug wurde nach dem Eindampfen mit Tanninlösung versetzt und der Niederschlag mit Bleioxyd behandelt. Der Rückstand wurde alsdann mit Alkohol extrahirt und die alkoholische Lösung mit Aether behandelt. Die hierdurch entstandene Fällung erwies sich ebenfalls als indifferenter Körper. Das Filtrat der Tanninlösung wurde nun wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt, und es hinterblieb nach dem Verdunsten desselben eine Substanz von äusserst intensiver Wirkung. Oefele[1]) nennt den Körper *Apocynteïn.* Dasselbe ist braun von zähweicher Consistenz, in Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Chloroform löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst das Apocynteïn mit sepiabrauner Farbe; auf Zusatz von Bromkaliumkrystallen bekommt die Lösung nach einiger Zeit einen Stich ins Violette. Bei Fröschen und Meerschweinchen ruft es den charakteristischen Herzstillstand der Körper der Digitalingruppe hervor.

Alstonia scholaris R. B. Unter der Bezeichnung „Cortex Alstoniae" werden in den Vereinigten Staaten von Nordamerika zwei verschiedene Rinden arzneilich angewendet, von denen die besser bekannte von Alstonia scholaris abstammt. Diese Alstonia ist ein Baum, welcher in Westindien, den Philippinen etc. einheimisch ist. Die Droge erfreut sich dort eines grossen Rufes als Febrifugans und Tonicum und wird an Stelle von Cinchona bei Diarrhöe und chronischer Ruhr mit Erfolg angewendet. Zum

1) Journal d. Pharm. v. Elsass-Lothringen. 1891. No. 12. p. 325.

arzneilichen Gebrauch eignet sich am besten die Tinctur (1 : 10), von welcher 3 bis 7 g pro dosi gegeben werden. Das wirksame Princip der Rinde ist Echitamin ($C_{22}H_{28}N_2O_4$), Ditamin ($C_{16}H_{19}NO_2$), Echitenin ($C_{20}H_{27}NO_4$), Echicerin. Die Rinde von Alstonia constricta, die sog. australische Fieberrinde besitzt ähnliche Eigenschaften. Von Alkaloïden sind in derselben gefunden worden: Alstonin oder Chloragenin ($C_{21}H_{20}N_2O_4$). Die Dosis dieser Rinde ist 0,3 g[1]).

Eingehende Mittheilungen über den Bau auch der pharmaceutisch wichtigen Apocynaceen finden sich in: Michael Leonhard, *Beiträge zur Anatomie der Apocynaceen*[2]).

Anonaceae.

Asimina triloba Dun. (Anona triloba). Die Blätter des Papowbaumes der Vereinigten Staaten werden als Diureticum, die Samen als Brechmittel benutzt. Die A. triloba ist in den südlichsten Staaten ein Baum von 30—40 Fuss Höhe, während sie in den nördlichen Staaten nicht höher als 12—14 Fuss wird und meist strauchartig bleibt. Die in Büscheln von 2—6 Stücken stehenden Früchte sind in reifem Zustande hellgelb, fast cylindrisch, von etwa 5 Zoll Länge und $1^1/_2$ Zoll Durchmesser, leicht gekrümmt, und bestehen aus einer pulpösen Masse mit 13—14 Karpellen, von denen jedes einen Samen mit dunkelbrauner, harter Schale enthält. Die Frucht wird im September reif. Die Holzpartie des Stammes ist von zäher, fibröser Structur, anfangs weiss, später dunkler werdend. Lloyd hat in den Samen ein Alkaloïd gefunden; in der Rinde fand M. Fletcher[3]) kein Alkaloïd. Aus dieser wurde mit Petroleumäther 3,53 % fettes Oel ausgezogen, mit Aether 3,43 % Harz und mit Alkohol 9,5 % eines in Aether nicht löslichen Harzes.

Anacardiaceae.

Rhus aromatica Ait. Die vor einigen Jahren aus Amerika als Heilmittel empfohlene Wurzelrinde, welche in Form eines Fluidextracts in den Handel kommt, unterzog L. von Itallie[4]) einer eingehenden Untersuchung. Die Rinde zeigt einen schwach aromatischen Geruch und einen zusammenziehenden Geschmack, verliert bei 105° getrocknet 13 % an Gewicht und enthält 12,3 % Asche. Der wässrige Auszug der Asche ergab Sulfate, Chloride, Phosphate, Eisen, Kalium, Natrium, Magnesium, Borsäure und Spuren von Kohlensäure und Calcium, der in Salzsäure lösliche Antheil enthielt: Kohlensäure, Eisen, Aluminium, Calcium und Magnesium. Das Pulver der Rinde wurde hintereinander mit Petroläther, Aether, Alkohol, Wasser und salzsäurehaltigem Wasser extrahirt. Petroläther löst 5,28 % eines fetten Oeles, Aether

1) The Chemist and Drugg. 1891, 277. 2) Bot. Centralbl. 1891, XLV, 1.
3) Americ. Journ. of Pharm. 1891, 476; durch Pharm. Ztg. 1891, 763.
4) Nederl. Tydschr. voor Ph. 1890, 530; durch Apoth. Ztg. 1890, 686.

2,37 % Gerbsäure, Gallussäure und Harz, Alkohol 15,97 % Gallussäure und Gerbsäure, Wasser 7,5 % neben Spuren von Tannin etc. Dextrose, Saccharose und Pflanzenschleim, salzsäurehaltiges Wasser ergab Calciumoxalat. Ein Alkaloïd konnte in der Rinde nicht nachgewiesen werden.

Die in *Brasilien einheimischen Schinusarten*, welche zu medicinischer Verwendung gelangen, hat Th. Peckolt zum Gegenstand einer längeren Abhandluug gemacht. *Schinus Molle* L. ist ein mässig hoher Baum mit hängenden Zweigen, welche unpaarig gefiederte Blätter tragen. Der Fruchtstand besteht aus langen hängenden Trauben kleiner Steinfrüchte von der Grösse einer Erbse. Die Samen sind braun, linsenähnlich. Der Harz wird in der Weise gewonnen, dass man Einschnitte in die Rinde macht und alsdann rings um den Stamm ein Feuer anzündet. Der ausfliessende Saft erhärtet an der Luft und besitzt einen angenehmen, an Elemi erinnernden Geruch. Dies Aroeiraharz wird vom Volke als wirksames Mittel gegen Gicht, Rheumatismus, Verstauchungen etc. benutzt; mit Kohle gemischt, dient es als vorzügliches Zahnpulver. Es besteht aus 40 Theilen Gummi und 60 Theilen Harz und etwas ätherischem Oel; dasselbe ist in die mexikanische Pharmakopöe aufgenommen. Es wird in Emulsionsform tropfenweise zur Entfernung von Hornhautflecken gebraucht. Die frischen Blätter fein gestossen, als Kataplasma, ersetzen das Senfpflaster, ein schwaches Infusum dient innerlich als kräftiges Diureticum, ein stärkeres zu Waschungen und Umschlägen bei Fussgeschwülsten, Wunden und Geschwüren, sowie zu erregenden stärkenden Bädern. Die frische Rinde wird als Adstringens und Balsamicum benutzt. Die kleinen, stark aromatischen Früchte, von pfefferartigem Geschmack, werden als Stomachicum und Diureticum benutzt und enthalten 3,357 % ätherisches Oel und 14,620 % Harz. Das ätherische Oel schmeckt und riecht fenchelartig. In gleicher Weise wird Schinus molle L. var. Aroeira D. C. benutzt.

Schinus terebinthifolius Raddi var. rhoifolia Engl. wächst auf den Abhängen des Orgelgebirges. Dieser strauchartige Baum besitzt mattgelbe Blüthen und beerenartige Früchte von der Grösse eines weissen Pfefferkornes. Das aus den Blättern gewonnene ätherische Oel ist dünnflüssig farblos, von brennendem Geschmack und eigenthümlich stark aromatischem Geruch, ähnlich einer Mischung von Sassafrasöl mit Terpinol. Spec. Gewicht 0,856, reagirt neutral, giebt mit Na keine Reaction, fulminirt mit Jod. 1 kg der frischen Blätter enthielt:

Aetherisches Oel 8,750; Harze in Aether löslich 31,019; Harze in Aether unlöslich 75,268; Gallusgerbsäure 8,795; Schinusgerbsäure 28,750; Bitterstoff (Pikroschinin) 0,314; Zucker 8,950; Salpetersaures Kali 5,650; Extract 76,979; Asche 45,000; Feuchtigkeit 620,000 g.

Die trockene Rinde liefert kein ätherisches Oel. 1 kg der frischen gestossenen Rinde lieferte durch Extraction mit:

---

1) Pharm. Rundschau 1891, IX, 59, 86, 114, 126.

Petroläther	5,248	g	Weichharz
Aether	58,309	„	Weichharz
	31,779	„	wasserlösl. Substanzen
Alkohol (spec. Gewicht 0,815)	26,530	„	a-Harzsäure
	98,825	„	b-Harzsäure
	86,025	„	wasserlösl. Substanzen
wässeriges Extract	36,203	„	

Schinus terebinthifolius Raddi. Die reifen Früchte wurden gestossen und destillirt. Dieselben lieferten 0,68 % äth. Oel von terpentinartigem Geruch. Durch Ausziehen mittels Petroläther liefern die Früchte 6,8 % Weichharz von dickflüssiger Beschaffenheit, welches dem Chiosterpenthin ähnlich ist und aus welchem der Verfasser durch Einwirkung von Natroncarbonat am Rückflusskühler einen sog. Schinusterpenthin und weiterhin auch ein Schinusfett dargestellt hat. Sämmtliche Schinusarten sind beim Volke geschätzte Arzneimittel. Das destillirte Wasser der Blätter gilt als Waschung der Augen zur Stärkung, sowie als Hautcosmeticum; der mit Wasser vermischte, aus den frischen Blättern gepresste Saft wird gegen Augenentzündung gebraucht. Die frischen Blätter dienen gekaut zur Stärkung des Zahnfleisches, das Infusum der frischen Blätter als Waschung zur Reinigung chronischer Wunden, zu Bädern etc. Als Stimulans und kräftiges Diureticum wird die Tinctur der frischen Blätter gebraucht, das Decoct der Rinde als Adstringens und gegen Intermittens. Die Früchte, welche von den Indianern statt Pfeffer benutzt werden, sind in gleicher Weise ein kräftiges Stimulans und Diureticum. Die Blätter, Rinde und Früchte von Schinus terebinthifolius Raddi var. Raddiana Engl. werden in derselben Weise angewendet, doch wird die Rinde dieser Varietät vorzugsweise zum Färben der Netze und Zeuge benutzt.

Schinus terebinthifolius Raddi var. acutifolia Engl. Ein Baum oder Strauch mit 4—6 paarigen, ungleichseitigen Blättchen und kleinen gelben, wohlriechenden Blüthen. Hauptsächlich in den Staaten S. Paulo, Minas, Espirito Santo etc. seltener im Staate Rio de Janeiro unter dem Namen Aroeira branca oder A. de Bahia vorkommend. Die Früchte wurden wie die der vorhergehenden Varietäten untersucht und ergaben: Schinusterpenthin 0,76, Aetherauszug 8,7 %. Letzterer ergab 2,2 % in Wasser lösliche Antheile. Der in Wasser lösliche Theil lieferte beim Behandeln mit Alkohol 6,14 % harzartige Fettsubstanz, aus welcher durch Verseifen mit Natronlauge weder der nach Anis riechende Körper, noch die nach Eucalyptol riechenden Krystalle isolirt werden konnten. Aus der alkalischen Lösung wurde durch Salzsäure ein bräunliches, stark pfefferartig schmeckendes Pulver erhalten, welches auch aus den rothen Früchten isolirt wurde. Der in Alkohol unlösliche Theil des Aetherauszuges ergab mit siedendem absoluten Alkohol ein dickflüssiges braunes Oel, eine wachsartige Substanz und ein in Chloroform lösliches Weichharz; 1 kg Früchte lieferte nur 0,01 g kryst. *Aroeirin.* Aus den Früchten wurde 0,299 % Gerbsäure gewonnen. Vom Volke werden die Früchte dieser Varietät

selten benutzt, die Blätter und Rinde auf gleiche Weise wie die andern Varietäten. Letztere wird als energisch wirkendes Adstringens den Rinden der anderen Varietäten vorgezogen. Das Holz wird von den Pflanzern weder zu Brettern, noch überhaupt zu Häuserbauten benutzt, da es nicht haltbar ist und leicht von Insecten beschädigt wird: es ist ein Lieblingsaufenthalt der Häuser vernichtenden Cupim's Termes (flavicollis Verty).

Schinus terebinthifolius Raddi var. Selloana Engl. findet sich am häufigsten im Staate Minas, wird Aroeira Minas oder A. de campo genannt, und soll bei der Berührung mit blossen Hautstellen einen Blasenausschlag verursachen, welcher Effect indessen von St. Hilaire und auch von dem Verf. bezweifelt wird. Das ätherische Oel bringt auf zarter Haut eine entzündliche Röthe und starkes Jucken hervor. Die Früchte werden als Pfeffer benutzt und finden gleiche medicinische Anwendung wie die der anderen Varietäten. Aus den wohlriechenden Blüthen wird ein Sirup bereitet, der gegen chronische Lungen- und Bronchialcatarrhe, Keuchhusten etc. gebraucht wird. Die Rinde gilt als Hausmittel gegen Sumpffieber.

Schinus terebinthifolius Raddi var. Pohliana Engl. Ein hübscher Baum mit rissiger, graubrauner Rinde, welcher hauptsächlich in den Staaten Minas, S. Paulo, Parana und Rio Granada do Sol vorkommt und vom Volke Aroeira raiada genannt wird. Der balsamische Saft, der bei Verwundung des Baumes während der kalten Monate erhalten wird, ist als Balsamo de aroeira ein sehr gesuchtes und geschätztes Volksheilmittel gegen Rheumatismus, Neuralgie und Zahnschmerzen. Die Früchte, Blätter und Rinde werden wie die der anderen Varietäten benutzt. Das mit feinen bräunlichen Adern gezeichnete, feste und dauerhafte Holz, welches sich leicht poliren lässt, ist von den Tischlern zur Anfertigung von kleinen Luxusmöbeln sehr gesucht.

Schinus terebinthifolius Raddi var. Glazioviana Engl. Ein schmächtiges, 5—8 m hohes Bäumchen mit glatter Rinde, welches besonders auf dem Orgelgebirge im Staate Rio de Janeiro vorkommt. 10 Kilo frische Früchte lieferten 145 g ätherisches Oel. Sie enthielten ferner in 1 Kilo: wachsartige Substanz 4,973, Fettsubstanzen 13,676, Schinusterpentin 78,238, indifferente Harze 15,025, Harzsäuren 113,939, kryst. Harz 26,943, Bitterstoff 0,199, Gerbsäure 2,901, Extract 90,716, Feuchtigkeit 323,712, Asche 33,815 g. Als Material zur Gewinnung von Oelgas gaben die Früchte ein ausgezeichnetes Resultat.

Schinus Weinmanniaefolia Engl. Ein Halbstrauch in St. Paulo und Parana, dessen Früchte ebenfalls als Pfeffer benutzt werden, jedoch sind die Blätter nicht so aromatisch wie Sch. terebinthifolius. Wenige Bedeutung haben *Sch. lentiscifolius L. Marsch.* und *Lithraea molleoides Engl.* Dagegen finden die Blätter von *Astronium frafinifolium Schott.,* einem ca. 15 Meter hohen Baume, arzneiliche Anwendung und sind auch von dem Verf. analysirt

worden. Die Rinde des Stammes wird zum Gerben der Häute und zum Schwarzfärben der baumwollenen Zeuge benutzt. Das sehr feste und dauerhafte Holz ist braun mit schwarzen Adern durchsetzt und nicht allein als Bauholz sehr geschätzt, sondern auch sehr gesucht zur Anfertigung von Luxus-Möbeln. Als letztes Exemplar führt der Verf. *Myracrodendron urundeuva Freire Allemao* an. Ein schöner Baum von 6—10 m Höhe; der Stamm mit rauher, rissiger, harzreicher Rinde, die jungen Aeste grau seidenhaarig bekleidet. Die Blätter sind unpaarig gefiedert, gewöhnlich 5—7 paarig. Die Blättchen sehr kurz gestielt von verschiedener Grösse. Die sehr harzreichen Früchte gestossen und in hohle Zähne gebracht, gelten beim Volke als Specificum gegen Zahnschmerz, mit Oel gekocht gelten sie als Wundbalsam. Bei der Verwundung der Rinde erhält man eine harzartige, gelbliche Flüssigkeit, welche sich an der Luft dunkel färbt und als Firniss benutzt wird. Die frisch gestossene Rinde mit Zuckerbranntwein digerirt, wird als Einreibung gegen Rheumatismus, das Decoct der Bastschicht innerlich gegen Diarrhöe gebraucht. Das rothbraune, schwere Holz ist ungemein dauerhaft und sehr gesucht, besonders zum Brückenbau.

Algae.

Valonia utricularis. Ueber die *Zusammensetzung des Zellsaftes* berichtete Arthur Meyer [1]).

Aurantiaceae.

Ueber die *Cultur der Orangen und Lemonen in den südlichen Staaten Nordamerikas* berichtete Girling [2]).

Die verschiedenen, jetzt *im Handel befindlichen Sorten Citronensaft* hat G. Vulpius [3]) untersucht. Als Haupthandelssorte wird in Sicilien Citronensaft gepresst und auf ein spec. Gewicht von 1,24 eingedampft. Er ist dunkelbraun, schleimreich, enthält 32 bis 35 % Citronensäure und scheint vorzugsweise zur Darstellung von Citronensäure verwandt zu werden. In Sicilien und auch in Westindien wird ferner eine zweite Sorte hergestellt, die eine trübe, gelbliche Flüssigkeit darstellt, der anfänglich angenehme Geruch geht später in einen terpenthinartigen über; das spec. Gewicht dieses Citronensaftes beträgt 1,030 bis 1,035 bei einem Gehalte von 6,75 bis 7,25 % Citronensäure. Für den pharmaceutischen Gebrauch eignet sich am besten der klare, gelbliche, schwach, aber angenehm riechende Saft, wie ihn eine deutsche Fabrik liefert; durch Beseitigen aller Schleimstoffe ist der Saft sehr lange haltbar, zeigt ein spec. Gewicht von 1,040 bis 1,045 und einen Säuregehalt von 9,5 bis 9,75 %.

---

1) Ber. d. d. bot. Ges. 1891, IX, 77; siehe auch Repert. der Pharm. 1891, 124.

2) The pharm. Era 1891, Vol. 6 No. 2, 38 durch Repertor. der Pharm. 1891, 111.

3) Pharm. Centralh. 1891, 32, 263.

Berberidaceae.

Podophyllum peltatum L. Ueber die *Bestandtheile der Podophyllumwurzel* berichtete R. Kürsten [1]). Die grobgepulverte Podophyllumwurzel wurde mit Petroläther entfettet, mit Chloroform extrahirt und dieser Auszug nach Abdestillation des Chloroforms mit Benzol ausgekocht, aus welcher Lösung das wirksame Princip, das Podophyllotoxin $C_{23}H_{24}O_9 . 2 H_2O$, krystallisirt. Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer, etwas besser in heissem löslich, leicht löslich in Aceton und starkem Weingeist. Die Zeisel'sche Methode der Methoxylbestimmung ergab die Formel $C_{20}H_{15}O_6(OCH_3)_3 . 2 H_2O$. Hydroxylgruppen scheinen nicht vorhanden zu sein; wenigstens waren die Acetyl- und die Benzoylverbindung nicht zu erhalten. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wurde Podophyllsäure erhalten neben einer zur Untersuchung nicht hinreichenden Menge eines Körpers in mikroskopischen, hellgelben Prismen. Die vom Verf. als Podophyllsäure benannte Verbindung wird dem angesäuerten Reactionsgemisch mit Aether entzogen und krystallisirt aus letzterem in langen Nadeln der Formel $C_{20}H_{24}O_9$. Die Bildung derselben erfolgt nach der Gleichung $C_{23}H_{24}O_9 + 6 O = C_{20}H_{24}O_9 + 3 CO_2$; letztere wurde bei der Oxydation beobachtet. — Pikropodophyllin nennt Verf. eine amorphe, mit dem Podophyllotoxin isomere Verbindung; dieselbe ist in allen Lösungsmitteln schwieriger löslich als das Podophyllotoxin und optisch inactiv, während letzteres stark links dreht. Es giebt bei der Oxydation dieselben Körper wie das Podophyllotoxin. — Podophylloquercetin wird aus der vom Podophyllotoxin bereits befreiten Wurzel erhalten, indem dieselbe mit Aether ausgezogen, letzterer abdestillirt und der Rückstand einige Tage beiseite gestellt wird, worauf sich das Podophylloquercetin in Krystallen ausscheidet, welche durch Waschen mit Eisessig von der beigemengten Extractmasse und den Unreinigkeiten befreit werden. Das reine Podophylloquercetin bildet kleine, schön hellgelbe Nadeln, welche bei 275—277° schmelzen; es enthält Krystallwasser, jedoch scheint es je nach den Lösungsmitteln etc. mit verschiedenen Mengen aufzutreten. Die Zusammensetzung ist $C_{23}H_{16}O_{10}$; es enthält 6 Hydroxylgruppen. Ob das Podophylloquercetin identisch ist mit dem Quercetin aus Quercitrin, konnte Verf. noch nicht entscheiden.

Podophyllin. Das Deutsche Arzneibuch hat zwar die *Prüfungsvorschrift* dieser Droge verbessert, aber bezüglich der Feststellung des Gehalts an wirksamen Stoffen Angaben nicht gemacht. Nach Kremel zieht man zu diesem Zwecke 1 g der gepulverten Droge bei gewöhnlicher Temperatur mit Chloroform aus. lässt den Auszug zum grösseren Theile verdunsten, giesst denselben in die zwanzigfache Menge Petroläther ein und wägt. Das sich ausscheidende

1) Arch. d. Pharm. 1891, 228.

Podophyllotoxin, welches in guter Droge zu 20 bis 30 % vorhanden ist. — Derselbe Einsender (A. in B.)[1]) will das Podophyllin als sehr drastisches Mittel unter die vorsichtig aufzubewahrenden Drogen aufgenommen wissen und vermisst auch Angaben über die Maximaldose dieses Mittels. Gaben von 0,03 g (in Pillen) hatten in solchen Fällen noch besten Erfolg, wo andere Drastika versagten.

Betulaceae.

Betula lenta L. Bisher war die Darstellung des ätherischen Oeles (der Birkenessenz) auf Pennsylvanien beschränkt, neuerdings sind aber auch in Connecticut eine Anzahl von Fabriken entstanden, welche bedeutende Mengen an den Markt gebracht haben. Die Gewinnungsmethoden beruhen sämmtlich auf dem Princip, das Oel mit Hülfe von gespannten Wasserdämpfen überzudestilliren und das erhaltene Rohproduct einer Rectification zu unterwerfen, wodurch ein hellgrünes Oel erzielt wird[2]).

Die *Bereitung des Oleum Betulae lentae* in Pennsylvanien ist der Gegenstand einer Arbeit von William H. Breisch[3]). Das ganz frische Oel ist fast farblos und hat ein specifisches Gewicht von 1,17, nach völliger Trennung von Wasser von 1,18. Aelteres, gebräuntes Oel entfärbt man durch Zusatz einiger Citronensäurekrystalle.

Ueber *das ätherische Oel* s. auch unter Aetherische Oele.

Bignoniaceae.

Oroxylum indicum. Eine *chemische Untersuchung der Rinde* haben W. A. H. Naylor und E. M. Chaplin[4]) ausgeführt. Der Petroleumätherauszug der gepulverten Rinde hinterlässt ein weiches, grünlich-braunes Fett von saurer Reaction und etwas scharfem Geschmack, welches aus Pflanzenwachs und langen, verzweigten, in Alkohol, Chloroformäther, Petroleumäther und Benzol löslichen Krystallen besteht. Der mit kaltem Aether ausgezogene Rückstand liefert eine gelbliche, mit kleinen Krystallen durchsetzte Masse, die nach wiederholter Reinigung aus Petroleumäther und starkem Alkohol citronengelbe, circa einen halben Zoll lange, bei 228,5 bis 229 ° C. schmelzende, in Alkohol, Aether, Eisessig und heissem Benzol leicht lösliche Krystalle abscheidet. Bringt man einen Krystall mit einer schwachen Lösung von Kali causticum oder Salmiakgeist in Berührung, so tritt unmittelbar eine kirschrothe Färbung ein, die langsam ins Ziegelrothe und dann ins Olivengrüne übergeht. Eine alkoholische Lösung von Silbernitrat giebt eine schwarze Färbung, eine Lösung von neutralem essigsauren Blei einen hellrothen, in kochender Essigsäure unlöslichen Niederschlag. Kalkwasser verursachte orange Färbung, wässerige Lösung von

1) Apoth. Ztg. 1891, 6, 29.
2) The Pharm. Journ. and Transact. 1891, No. 1097, 4.
3) Americ. Journ. of Ph. 1891, 579.
4) The Pharm. Journ. and Transact. 1890, No. 1057, 257.

Kupfersulfat goldgelbe Färbung mit darauf folgendem schmutzig braunen Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit entschieden grün ist. Wässerige Sublimatlösung ruft einen weissen, sich bald schwärzenden Niederschlag hervor, wässerige, mit H_2SO_4 angesäuerte Permanganatlösung wird augenblicklich entfärbt. Eine Lösung des krystallisirten Körpers, der von den Verfassern Oroxylin genannt wird, reducirt Fehling'sche Lösung nicht. Aus der so doppelt ausgezogenen Droge vermochten Verfasser noch durch Perkolation mit absolutem Alkohol pektinartige Massen zu erhalten, sowie einen adstringirenden, in Wasser vollkommen löslichen Körper, dessen wässerige Lösung Fehling'sche Lösung reducirte und mit Eisenchlorid einen reichlichen, bläulich-schwarzen Niederschlag gab Kalkwasser verursacht in seiner Lösung eine goldgelbe Färbung, die bald in einen röthlich-braunen Niederschlag übergeht. Von Tannin unterscheidet sich der adstringirende Körper dadurch, dass er durch Gelatinelösung nicht gefällt wird. Das Untersuchungsresultat der Verfasser ergab in der Droge krystallinisches Fett, Wachs, saures Princip (!?), Oroxylin, Chlorophyll, pektinartige Körper, Fehling's Lösung reducirende, sowie adstringirende Substanz, Citronensäure und Extractivstoffe.

Bixaceae.

Gynocardia odorata R. B. Eine *chemische und therapeutische Studie des Chaulmugraöles und der Gynocardiasäure* veröffentlichte Roux[1]). Die Früchte des in den Wäldern Ostindiens und auf Malakka häufig vorkommenden grossen und schönen Baumes reifen im November und werden von den Eingeborenen eifrig gesammelt, da die Samen einen bedeutenden Handelsartikel bilden. Chaulmugraöl, welches aus diesen Samen durch Pressen erhalten wird, ist salbenartig, von charakteristischem Geruch und von scharfem Geschmack. Es ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl. Das wirksame Princip des Oeles ist die Gynocardiasäure, welche zu 18 % in demselben vorhanden ist. Man fällt behufs ihrer Darstellung die Palmitinsäure aus der alkoholischen Lösung mittels Magnesiaacetat und Ammoniak und verdünnt die filtrirte Flüssigkeit mit Wasser, wodurch die Gynocardiasäure ausgeschieden wird. Dieselbe ist leicht löslich in Alkohol und Aether, sie schmilzt bei 29°. Der Geruch ist nicht unangenehm und erinnert an das Chaulmugraöl. In Indien wird dieses Medicament gegen Lepra angewendet, dürfte nun aber durch die Gynocardiasäure verdrängt werden, von welcher man 1 bis 3 g täglich, entsprechend 17 g Chaulmugraöl, verordnet.

Kigellaria africana. Die Blätter geben nach Mittheilungen von H. Wefers Bettink[2]) ein *blausäurehaltiges* Destillat. Der Verdampfungsrückstand beim Kochen mit Weingeist entwickelt

---

1) Revue de Chem. et de Pharm. 1891, 47, 147.
2) Niew Tijdschr. voor Pharm. 1891, III. 337; durch Pharm. Ztg. 1892, 135.

im Gegensatz zu gleich behandelten Kirschlorbeerblättern mit Emulsin keine Cyanwasserstoffsäure, und die Destillate enthalten nach Behandeln mit Silbernitrat kein Benzaldehyd. Wenn somit mit Bestimmtheit angenommen werden kann, dass die Blätter von Kigellaria kein Amygdalin enthalten, so ist doch die Blausäure nicht frei darin vorhanden, da sie beim Trocknen keine Spur von Blausäure entwickeln. Dass die Blausäure in Kigellaria durch ein Ferment abgespalten wird, ist kaum anzunehmen, denn Blätter, die zuerst mit absolutem Weingeist, dann mit 94 %ig. Spiritus 3 Tage in Berührung blieben, gaben nach Trocknen bei 30° und nachträglichem Destilliren mit Wasser reichlich Blausäure. Dasselbe Resultat gaben im Exsikkator getrocknete Blätter. Der Stoff, durch dessen Spaltung die Blausäure entsteht, scheint in kaltem Spiritus unlöslich zu sein, da die Tinctur auch bei Destillation unter Salzsäurezusatz oder nach successiver Behandlung mit Natron und Salzsäure keinen Cyanwasserstoff liefert. Vollkommen entwickelte Blätter gaben bei Destillation mit Wasser 0,1125, weniger gut entwickelte nur 0,085 % Blausäure (Folia Laurocerasi im August bei vergleichenden Untersuchungen 0,159).

Borragineae.

Cynoglossum officinale L. Das von Setschenow zuerst dargestellte Alkaloïd, das *Cynoglossin,* konnten Schlagdenhauffen und Reeb[1]) auf einem einfachen Wege erhalten. Dieselben erschöpften das Wurzelpulver im Extractionsapparat mit Petroleumäther und behandelten den Auszug nach dem Abdampfen mit absolutem Alkohol. Alsdann wurde verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, mit Soda übersättigt und das Alkaloïd mit Chloroform ausgeschüttelt. Das so gewonnene Cynoglossin bildet eine teigartige, hygroscopische Masse, welche nicht krystallisirbar ist. Es reagirt alkalisch und ist leicht löslich in Wasser, verdünnten Säuren, Alkohol und Chloroform; auf polarisirtes Licht ist es unwirksam. Salzsäure färbt es lila, Schwefelsäure blassgelb; sämmtliche Alkaloïdreagentien geben Fällungen. Die physiologische Wirkung auf warmblütige Thiere ist zuerst eine excitirende, dann eine narkotische. Die Analyse der Samen gab folgende Resultate: Petroleumätherextract 8,35; Chloroformextract 4,77; Alkoholextract 13,53; wässeriges Extract 5,25; Feuchtigkeit 8,54; Asche 6,68; Cellulose etc. 52,86 %. Das Cynoglossin findet sich hauptsächlich in dem durch Chloroform erhaltenen Auszuge und ist mit dem aus der Wurzel erhaltenen auch in physiologischer Beziehung vollständig identisch.

Bromeliaceae.

Ananassa sativa Lindl. (Bromelia Ananas L.), soll die Eigenschaft besitzen, Fleischfaser in erheblichem Maasse zu lösen. Bringt man zu dem Safte der Früchte der wildwachsenden Ananas

1) Journal der Pharmacie v. Elsass-Lothringen 1851, 285.

Fleisch und erwärmt einige Stunden auf 40 bis 50° C., so soll sich das Fleisch zu einer dicklichen Flüssigkeit lösen, die abgedampft ein trockenes, vollkommen haltbares Pulver liefert, das die einfachste und ausgiebigste Form des Fleischextractes darbietet [1]).

Nach einem Food & Co. in Detroit patentirten Verfahren wird dieses *neue pflanzliche Pepsin* in der Weise gewonnen, dass man Ananas von der Rinde befreit, die Frucht sodann zerreibt und den Saft auspresst. Zweckmässig filtrirt man den Saft, um faserige Theile und andere Verunreinigungen zurückzuhalten. Der Saft wird hierauf im luftverdünnten Raum bei einer unter 45° liegenden Temperatur eingedickt, der Dialyse unterworfen und das Ferment mit Kochsalz gefällt. Man löst den Körper von neuem und trocknet die Lösung zu einem Pulver oder zu Schuppen ein. Das Präparat ist ohne Säurezusatz in Wasser leicht löslich, besitzt einen angenehmen, schwach säuerlichen Geschmack und die Fähigkeit, Eiweissstoffe zu peptonisiren [2]).

Tillandsia usneoïdes L. Die *Tillandsiafasern* oder *vegetabilisches Rosshaar* werden neuerdings als elastisches Polstermaterial für chirurgische Zwecke empfohlen. Die ganze Pflanze, welche schmarotzend auf Bäumen wächst, wird einer freiwilligen Gährung überlassen, wodurch sich die schuppige Epidermis lockert, dann getrocknet und geschlagen, um die Epidermis abzulösen. Eine gute Eigenschaft der Tillandsiafaser ist die, dass sie mit strömendem Wasserdampf sterilisirt werden kann, ohne an ihrer Elasticität zu verlieren.

Cactaceae.

Cactus grandiflorus L. Das Fluidextract dieser Pflanze beginnt sich in Nordamerika als Herztonicum einzubürgern. Dasselbe soll nach J. Aulde [4]) frei sein von der kumulativen Wirkung der Digitalis und auch nicht den unangenehmen Geschmack der Nux vomica oder Strophanthus besitzen. Es besitzt keine narkotische Wirkung, sondern wirkt regulirend auf die Herzthätigkeit. Man giebt das Fluidextract zu 0,3 bis 0,6 cc.

Caesalpiniaceae.

Copaifera officinalis L. Ed. Schaer [5]) hat beobachtet, dass das von dem Oel getrennte *Harz des Copaivabalsams* sich gegen Petroläther eigenthümlich verhält. Bringt man wenig Petroläther auf das Harz, so entsteht eine dickflüssige Lösung, welche bei weiterem Zusatz von Petroläther das Harz wieder ausscheidet. Eine weitere Verdünnung bewirkt abermals Lösung und fortgesetzt abermals Ausscheidung in stets fortschreitender Wiederholung. — Eine Lösung von Colophonium in ätherischem Copaivaöl dient

---

1) Südd. Apoth. 1891, 31, 16. 2) Pharm. Centralh. 1891, XII, 446.
3) Pharm. Centralh. 1891, 32, 198. 4) The Chem. and Drugg. 39, 191.
5) Durch Pharm. Post. 1891, 305.

als Verfälschung des Copaivabalsams. Versucht man eine solche Lösung herzustellen, so verhält sich das Colophonium anfangs anscheinend indifferent. Erst nach einigen Tagen tritt sehr rasch die vollständige Lösung ein.

Zur *Bestimmung des ätherischen Oeles im Copaivabalsam* bediente sich R. A. Cripps[1]) eines Apparates, welcher so eingerichtet war, dass das Oel mit Hülfe von strömendem Wasserdampf erhalten wurde und dann aus der Wägung des zurückbleibenden Harzes das Oel bestimmt werden konnte. Elf Handelsproben zeigten Schwankungen von 40,95 bis 59,6 %. Ausserdem fand Verfasser, dass mehrere Proben mit Terpentinöl verfälscht waren.

Ein grösserer Posten *westafrikanischen Copaivabalsams,* welcher vor einiger Zeit auf den Markt gelangte, wurde von den Käufern nicht beachtet, da einerseits der Ursprung von einer Copaifera nicht festgestellt werden konnte, andererseits auch die schmutzige Farbe und die Verunreinigung mit Sand und Holztheilen Veranlassung gab, denselben mit Misstrauen zu betrachten. Die weitere Untersuchung hat aber erwiesen, dass in der That ein echter, wenn auch wenig gereinigter Copaivabalsam vorlag, und es ist diese Thatsache um so interessanter, als man bisher Südamerika als das alleinige Vaterland dieses Balsams betrachtet hat[2]).

Dagegen ist es nach Ansicht von J. C. Umney[3]) sehr fraglich, ob diese von der *Niger-Company* in zwei Sorten in den Handel gebrachten Balsame von einer Copaifera abstammen. Probe A. war hellbraun, leicht fluorescirend, von aromatischem, etwas pfefferartigem Geruch. Spec. Gewicht bei 15° C. 0,987. Bei längerem Stehen bildet sich ein krystallinischer Bodensatz. Durch Destillation mittels Wasserdampf wurden 37,9 % eines hellgelben ätherischen Oeles erhalten, welches nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 264—270° C. destillirte; spec. Gewicht desselben bei 15° C. 0,9173. Das Oel war vollständig löslich in Petroleumäther und Aether, weniger löslich in Alkohol und Eisessig. Die Krystalle des Bodensatzes wurden aus Petroleumäther umkrystallisirt; der Schmelzpunct war 124° C., die Reaction schwach sauer. Die Probe B. war dunkler gefärbt, fluorescirte stärker und besass einen aromatischen, pfefferartigen, schwachempyreumatischen Geruch. Bei längerem Stehen krystallisirte die Hälfte der Masse zu einem Krystallbrei. Spec. Gew. 1,002 bei 15° C., dasjenige des flüssigen Antheiles 0,992. Bei der Destillation mittels Wasserdampf erhielt Verf. 40,2 % eines hellgelben ätherischen Oeles mit einem Siedepunct von 264—270° C. und einem spec. Gewicht von 0,9188 bei 15° C. Dasselbe war leicht löslich in Petroleumäther, schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Schmelzpunct der Krystalle 124° C. Nach den weiteren Untersuchungen scheint Gurjunbalsam nicht vorzuliegen; denn die von

1) Pharm. Journ. Transact. 1891, No. 1104, 148.
2) The Chem. and Drugg. 1891, 38, 455.
3) The Pharm. Journ. and Transact. 1891, No. 1119, 449.

Flückiger angegebene Probe (Lösen in Schwefelkohlenstoff und Hinzufügen von einem Tropfen Salpeter- und Schwefelsäure) verlief resultatlos. Beide Balsame verloren ihre flüssige Beschaffenheit beim Erhitzen auf 220° C.

Das Deutsche Arzneibuch hat die Anforderungen an die *Reinheit des Copaivabalsams* so gewählt, dass nicht bloss eine Provenienz zulässig ist, sondern es werden sich neben dem Maracaibobalsam bei sorgfältiger Auswahl auch unter dem Angostura- und Carthagena-Balsam Partien finden, die jene Vorschriften voll erfüllen. Damit dürfte dem zeitweiligen Mangel an probehaltiger Waare abgeholfen sein. Ebenso ist die Bestimmung der älteren Pharmakopöen über die Löslichkeit in Alkohol, im Gegensatz zur Japanischen Pharmakopöe, und die Charakteristik des Verhaltens zu Petroläther, nicht mit aufgenommen. Soweit die Erfahrungen von Gehe & Co.[1]) reichen, schliesst auch thatsächlich die eine Probe die andere nahezu aus; denn Balsame, welche in Alkohol blank löslich sind, können in Petroläther starke Flockenabscheidung geben und umgekehrt.

Cassia angustifolia Vahl. Ueber das *chemische Verhalten und die arzneiliche Wirkung indischer und alexandrinischer Sennesblätter* haben L. Stroell und Schmelcher[2]) Untersuchungen angestellt und folgende Ergebnisse erhalten: I. Der Aschengehalt der fol. Sennae Alexandrina (bisdepurata $1/2$ Blatt) betrug 9,702 % gegen 10,239 % der fol. Sennae Tinnevelli (feinstes, grosses Blatt). Enthaltend Kalk- und Bittererde, Kalium, Natrium, Kieselerde. II. Spec. Gewicht des kalt bereiteten Infusums 1,015 der Alexandrinerblätter zu 1,012 der Indier. III. Extract aus dem Aufguss bei 100° 20,130 % gegen 20,010 % (Indierblätter). Krystalle von Calciumtartrat und Oxalat in der Alexandriner Sorte vorherrschend. IV. Schleimgehalt des kalt bereiteten Infusums 8,152 % (Alexandrinerblatt) — 7,401 % (Tinnev. Blatt). V. Spirituöser Auszug aus den Blättern, Extractmenge bei 100° 6,833 % (Alexandrinerblatt) — 7,100 % (Tinnev. Blatt). Weichharz und Fett bei der Alexandriner Sorte überwiegend. Der Verdampfungsrückstand äussert ebenfalls Wirkung ohne besonderen Schmerz. VI. Kathartinsäure 0,452 % (Alexandrinerblatt) — 0,250 % (Tinnev. Blatt). — Aus entsprechenden Versuchen ergab sich die grössere Wirksamkeit der Alexandriner Senna und die des kalt bereiteten Infusums.

Eperua Jeumani Oliv. Die geschabte Wurzel wird in Guyana von den Eingeborenen bei Zahnschmerzen benutzt[3]).

Haematoxylon campechianum L. Ueber die *Blauholz-Industrie auf Jamaika* wurde berichtet[4]).

---

1) Handelsber. 1891, April, S. 10.
2) Apoth. Ztg. 1891, VI, 324 u. Pharm. Ztg. 1891, 36, 354.
3) Durch Pharm. Ztg. 1891. 499.
4) The Pharm. Era 1891, 76; siehe auch Repertor. der Pharm. 1891, 60.

Le fruit de l'Hymenaea Courbaril L. au point de vue alimentaire betitelt sich eine Arbeit von Decaux [1]).

Tamarindus indica L. Bestandtheile der Fructus Tamarindorum sowie Bestimmung der Art und Menge der Säuren derselben unter Berücksichtigung von Proben verschiedener Provenienz von Fr. Jos. H. Brunner [2]). Zur Untersuchung gelangten 21 Muster ostindischer (officineller) und eines westindischer Tamarinden, welche letzteren eine geringwerthigere Waare bilden. Nach Erwähnung der bisher veröffentlichten wenigen Untersuchungen der Tamarinden (so von Vanquelin, Gorup-Besanez, Nessler und E. Dieterich) bespricht Verf. zunächst die Verfälschungen der rohen Pulpa. Die beobachtete Beimengung von Kürbiskernen und Leinsamen kann in Rücksicht auf die Preisverhältnisse wohl nur als Unachtsamkeit oder Nachlässigkeit angesehen werden, aber nicht als Verfälschung. Die Untersuchungen des rohen Tamarindenmarkes erstrecken sich zweckmässig auf Ermittelung des Extract- und Säuregehalts, des Zuckers und der Cellulose; ferner müssen Cellulose-, Samen- und Wassergehalt annähernd im richtigen Verhältniss zur ganzen Frucht stehen. Namentlich jene Sorten enthielten die meisten Samen, in welcher sich solche ohne häutige Hülle fanden; offenbar waren aus bereits gereinigtem Tamarindenmark herstammende Samen in betrügerischer Absicht beigemengt, in einem Falle bestand die Gesammtmasse zu einem Drittel aus Samen. In einer Sorte fanden sich grob zerkleinerte holzige Wurzeltheile von Haselnussdicke zu 4 %. Ein übermässiger Wasserzusatz wurde bei keinem Muster beobachtet; eine derartige Verfälschung wird schon in Rücksicht auf das hierdurch bedingte leichtere Verderben nicht geübt. — Brunner benutzte zur Bestimmung des Extractgehaltes das von Dieterich (Helfenb. Annalen 1889. p. 25) angegebene Verfahren und stellte durch Einäscherung des erhaltenen Rückstandes den Aschegehalt des Löslichen fest. Dieterich begnügte sich damit, den Gesammtsäuregehalt durch Titration mit $^1/_2$ N.-Ammon zu bestimmen und auf Weinsäure zu berechnen. Das Verfahren ist ausreichend, wenn es sich um Bestimmung des allgemeinen Werthes der Droge handelt, nicht aber in vorliegendem Falle bezw. bei der dem Verf. gestellten Aufgabe. Da sich die in Frage kommenden Citronen-, Wein- und Aepfelsäure in ihren physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich sind, so bietet die genaue Säurebestimmung einige Schwierigkeiten und erfordert neben äusserst reinen Reagentien mehrfache Controllversuche. Verf. zählt zunächst die bezüglich der Trennung der genannten Säuren gemachten Vorschläge und Beobachtungen auf und beschreibt sodann die von E. Fleischer (Arch. d. Ph. 1874. S. 97) angegebene Methode (directe acidimetrische Bestimmung der Fruchtsäuren), welche von Brunner als die geeignetste und werthvollste anerkannt wurde und sich — abgesehen von wenigen un-

1) Extrait de la Revue illustrée le „Naturaliste 1891".
2) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 53.

wesentlichen Abänderungen — als sehr brauchbar erwies. Gelegentlich dieser Bestimmungen konnte weder nach dieser noch nach einer anderen Methode Aepfelsäure nachgewiesen werden, weshalb dieselben in den Tamarinden des Handels garnicht oder nur in sehr geringer Menge enthalten sein muss. Die Bestimmung des Zuckers, der Cellulose, Asche u. s. w. geschah in üblicher Weise. — Die Ergebnisse der Untersuchungen Brunner's im Vergleich zu denen anderer Untersucher sind in folgender Zusammenstellung ersichtlich gemacht:

	Zucker	Citronensäure	Weinsäure	Weinstein	Wasser	Unlösl. Rückstand
Vauquelin	12,5	9,4	1,5	3,2	30,0	31,2
Nessler	—	13,5	—	—	—	—
Müller	—	2,20 Aepfels.	6,63	5,27	27,00	30,1
Dieterich	20,52	Säure 12,16			—	—
Verf.	18,36	1,76	6,63	4,87	24,87	26,08

Aus der vom Verf. aufgestellten Tabelle lässt sich ersehen, dass nur wenige der 21 Muster ostindischer Tamarinden annähernd gleiche Bestandtheile besitzen. Nach Ansicht des Verfassers liesse sich ein gleichmässigeres Product erzielen, wenn sorgfältiger verfahren würde bei der Einsammlung und ersten Zubereitung der Tamarinden (bei einigen Mustern deuteten alle Umstände auf eine höchst nachlässige Bearbeitung), wenn auch von manchen Grosshändlern auf die Aufbewahrung der rohen Pulpa mehr Sorgfalt verwendet würde (es lief sogar eine mit grossen Maden durchsetzte Probe ein), und wenn das Mus nicht so lange zu lagern brauchte (einige Muster waren anscheinend mehrere Jahre alt). An Stelle der von der Pharmakopöe vorgeschriebenen „gereinigten Pulpa" liesse sich auf ebenso leichte Weise ein wässeriges Extract durch wiederholtes Ausziehen der rohen Pulpa mit heissem Wasser, Filtriren und nachheriges Eindampfen der Auszüge auf dem Wasserbade darstellen, welches sowohl die Hauptbestandtheile der Rohdroge enthalten würde, bedeutend weniger Veränderungen durch Gährung u. s. w. unterworfen wäre, als auch das Präparat in der appetitlichsten Form repräsentiren dürfte. Ein auf solche Weise dargestelltes Extract ist nach Versuchen des Verf. wenig von dem sogenannten „Obstkraut" verschieden. Durch Entfernung der Cellulosereste aber, die sonst mit in die gereinigte Pulpa übergingen, würden sowohl Haltbarkeit als auch Wirkung des Präparates erhöht. — Da das Tamarindenmus sich bei den heutigen Zuckerpreisen kaum in lohnender Weise verfälschen lassen dürfte, so werden etwaige

Differenzen im Zuckergehalt wohl durch Alter, Aufbewahrung u. s. w. der Pulpa bedingt werden oder bereits in den frischen Früchten vorhanden sein. Durch die hohen Preise anderer, als Verfälschungsmittel in Frage kommenden Fruchtmuse dürften Verunreinigungen von dieser Seite kaum zu befürchten sein. Etwaige Entdeckungen derselben aber sind wegen der ungleichen Zusammensetzung des Tamarindenmuses, der Veränderungen, welchen es täglich unterliegt, sowie der bedeutenden Aehnlichkeit der Verfälschungsmittel mit dem Product selbst sehr schwer nachzuweisen, und könnte nur dann für reine unverfälschte Waare Gewähr geleistet werden, wenn die ungeöffneten Tamarindenfrüchte — etwa in konservirter Form — importirt würden; Preis und Verwendung würden freilich dadurch erheblich beeinflusst. — In den untersuchten 21 ostindischen Mustern fand Brunner in 100 Theilen: 10,47 Samen, 15,61 Cellulose, 24,86 Wasser, 48,34 Extract, 1,95 Schleimstoffe, 18,36 Zucker, 4,87 Weinstein, 6,63 Weinsäure, 1,76 Citronensäure, 3,56 Asche des Löslichen, 1,19 Asche des Unlöslichen (Verunreinigungen durch Metalle wurden in keiner Sorte nachgewiesen). „Ein Samengehalt von 10 %, ein Cellulosegehalt von 15 und ein Wassergehalt von 22 % dürfen bei einer guten Waare nicht überschritten werden. Bestimmte Forderungen ausser dem Freisein von Kupfer und einem Extractgehalt von nicht unter 45 % können weder an die rohe noch die gereinigte Pulpa schon deshalb nicht gestellt werden, weil nach vorgenommenen, exacten Versuchen bei einer noch so sorgfältigen Aufbewahrung nach 2 Monaten erheblich andere Untersuchungsergebnisse erhalten wurden. — Die einzige vom Verf. untersuchte westindische Sorte hatte eine gelbbraune Farbe. Zur Unterscheidung der officinellen Waare von der westindischen, soweit sich eine solche aus einer Probe begründen lässt, können folgende, leicht in die Augen fallende Merkmale dienen: Die Samenhüllen sind bei der westindischen Tamarinde nicht so lederartig, wie bei der ostindischen, die Farbe der ersteren bedeutend heller, der Samengehalt grösser, die Gefässbündel der Frucht länger und dicker, der wässerige Auszug heller und der Geschmack süsser. Die Samen der westindischen Waare sitzen meist zu 2 bis 4 noch in der Hülle, was bei keiner der ostindischen Proben beobachtet wurde. — Brunner fand in westindischen Tamarinden: 38,7 Samen, 15,4 Cellulose, 22,79 Wasser, 5,37 Schleimstoffe, 21,53 Extract, 20,47 Zucker, 4,62 Weinstein, 6,84 Weinsäure, 3,72 Citronensäure, Aepfelsäure —, 4,876 Asche, 0,963 Asche des Unlöslichen.

R. Neumann[1]) untersuchte 10 ostindische, meist Calcutta-Arten, und eine westindische *Tamarindenpulpa*, während eine ägyptische Art selbst vom Londoner Markt nicht zu beschaffen war. Das Hauptaugenmerk ist bei der Prüfung zunächst auf die organischen Säuren, Citronensäure, Weinsäure und Aepfelsäure

1) Pharm. Centralb. 1891, 149.

gerichtet, sodann auf Weinsteingehalt, Zucker, Samen, unlöslichen Rückstand und Feuchtigkeitsgehalt, während Gummi, Schleim, Farbstoffe und Pektinkörper unberücksichtigt geblieben sind. Neumann fand durchschnittlich an freier Weinsäure 7,062, Citronensäure 3,05, Aepfelsäure 0,969, Weinstein 4,471 %.

Bei Untersuchung der *Pulpa Tamarindorum* erhielt E. Dieterich[1]) im Mittel folgende Werthe in 100 Theilen:

Pulpa	Wasser	Säure	Zucker	Cellulose	Asche	Extractiv- und Farbstoffe
depurata . .	38,40 bis 43,10	10,12 bis 11,25	36,30 bis 39,60	3,20 bis 4,55	2,00 bis 2,50	4,03 bis 6,13
depurata concentrata .	21,25 bis 26,05	12,00 bis 12,75	49,40 bis 51,90	4,35 bis 4,75	2,40 bis 2,97	4,88 bis 7,90
cruda . . .	—	10,87 bis 15,22	18,10 bis 26,00	Extract: 46,70 bis 57,20		

Verfasser vermisst in den Anforderungen, die die Pharm. Germ. III. an die Pulpa depurata stellt, die Normirung des Zuckergehaltes, der auch zur Werthbestimmung gehört.

Camelliaceae.

Thea Chinensis var. assamica. Aus den mittels Petroleumäthers entfetteten Samen hat W. G. Boorsma[2]) zwei *saponinartige Bestandtheile* nach dem von Kobert angegebenen Verfahren, nämlich die Assamsäure und Assamin, abgeschieden. Beide Stoffe sind amorph und in Wasser in jedem Verhältnisse löslich, welche Lösung beim Schütteln stark schäumt. Die wässerige Lösung von Assamsäure reagirt deutlich sauer und wird durch neutrales und basisches essigsaures Blei gefällt. Die wässerige Lösung von Assamin reagirt nur sehr schwach sauer und wird durch neutrales essigsaures Blei nicht gefällt, dagegen erzeugt basisch essigsaures Blei einen weissen Niederschlag. In ihrem Verhalten gegen die übrigen Reagentien stimmen die beiden Stoffe fast genau überein. Concentrirte Schwefelsäure löst die Assamsäure anfänglich mit oranger, allmälig in Roth und endlich in Blauviolett übergehender Farbe. Rauchende Salpetersäure löst es mit bleibend gelber Farbe, welche durch Kaliumdichromat in Grün übergeht. Die Lösung von Assamsäure wird durch die allgemeinen Alkaloïdreagentien nicht gefällt. Baryumhydroxyd erzeugt einen Niederschlag, welcher sich in Wasser, aber nicht in Barytwasser löst.

1) Helfenb. Annal. 1890, 81.

2) Inaug.-Dissert., Utrecht 1891 und Nederl. Tijdsch. voor Pharm., Chem. en Toxik. 1891, 3, 250 u. 265.

Mit Natron- oder Kalilauge und mit Ammonflüssigkeit färbt die Lösung sich gelb. Mit der Fehling'schen Lösung entsteht eine grüne Farbe, beim Kochen scheidet sich nur wenig Kupferoxydul ab. Eine ammoniakalische Silberlösung verursacht eine gelbe Farbe, bei Erwärmung scheidet sich metallisches Silber ab. Während das Pulver der Samen stark zum Niesen reizt, besitzen die Assamsäure und das Assamin diese Eigenschaft nur in geringem Maasse. Das Assamin koagulirt Eiweiss nicht, unter Zusatz von Essigsäure nur theilweise. Die Assamsäure koagulirt Eiweiss theilweise, unter Zusatz von Essigsäure ganz. Die Giftigkeit beider Stoffe wurde constatirt durch einige Versuche an Kaninchen. Bemerkenswerth ist die verschiedene Wirkung auf das Herz. Nach Verfasser ist die Formel des Assamins, $C_{18}H_{28}O_{10}$, übereinstimmend mit der von Kobert angegebenen allgemeinen Formel $CnH_{2}n—_{8}O_{10}$. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird das Assamin allmälig in Glykose (42,56 %) und Sapogenin (45,55 %) gespalten. Da die Summe dieser Spaltungsproducte nur 88,11 % ist, müssen noch ein oder mehrere Spaltungsproducte gebildet werden, welche jedoch nicht bekannt sind. Vielleicht entsteht ein flüchtiges Product. Das entstandene Sapogenin besteht aus zwei Stoffen, der eine ist löslich, der andere ist unlöslich in Chloroform. Uebrigens stimmen sie in ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten gegen Reagentien völlig überein. Sie sind löslich in Alkohol, Aether und Kalilauge, unlöslich in Wasser, amorph und reagiren neutral. Der Gehalt der Samen an Glykosid beträgt ± 12,5 %.

Cannabineae.

Humulus Lupulus L. Die *Hopfenkultur in Japan* giebt kein besonderes Ergebniss, obschon Humulus Lupulus sehr gut und wild in Nordjapan fortkommt. Aber der aus europäischen Samen gezogene Hopfen hat 1886 nur 9,13 % und 1887 nur 5,94 % Lupulin (gegen 12 % in europäischem Hopfen) enthalten. Es hängt dieses offenbar damit zusammen, dass Harz und ätherisches Oel, welche hauptsächlich das Lupulin bilden, sich fast ausschliesslich während des Reifens der Hopfensamen entwickeln und ihr Maximum im Moment der Reife erreichen, nämlich im August und September, welche Monate in Nordjapan eine weit grössere Regenmenge als bei uns geben, ein Hauptgrund für die Verschlechterung der Hopfenzapfen. Stockbridge[1]) hat neuerdings durch Düngung die Lupulinmenge wieder etwas höher gebracht, jedoch nicht über 7,19 %.

Caprifoliaceae.

Symphoricarpus racemosa L. Ueber die *Oxalatabscheidung im Verlauf der Sprossenentwicklung dieser Pflanze* hat Carl Wehmer[2]) Untersuchungen angestellt.

Triosteum perfoliatum L. Die in Amerika seit langer Zeit

1) Agricult. Science III, 29 durch Pharm. Ztg. 1891, 36, 175.
2) Botan. Ztg. 1891, 149 durch Repert. der Pharm. 1891, 87.

gebräuchliche Wurzel des von Kanada bis Jowa und südlich bis Alabama wachsenden Strauches wird in jüngster Zeit vielfach in Georgia als Mittel gegen Rheumatismus benutzt; sie gilt als mildes Abführmittel und in grösseren Dosen kann sie Erbrechen erregen. Den Namen „wilder Kaffee" führt sie, weil die harten Samen in der trocknen Drupa geröstet als Kaffeesurrogat dienen [1]).

Celastraceae.

Celastrus scandens L. Bei der *Analyse der Wurzelrinde* erhielt Jac. Hoch [2]) folgende Ergebnisse: Mit Hülfe von Wasserdampf konnten flüchtige Oele nicht erhalten werden. Der Petroleumbenzin-Auszug betrug 5,5 % einer orangerothen, elastischen Masse, welche von Alkohol zu einer sauren Flüssigkeit gelöst wurde und mit Alkalien eine tiefbraune Farbe gab. Der Benzinauszug gab an Aether eine harzartige Masse ab, welche in Alkohol löslich war und von starken Alkalien ebenfalls mit brauner Farbe gelöst wurde. Der alkoholische Auszug bestand aus einem dunkelbraunen Extract, welches in Wasser zum Theil löslich war. Die wässerige Lösung wurde mit Eisenchlorid grün-schwarz gefärbt und nach Entfernung des Tannins mit Hülfe von Gelatine entstand mit basischem Bleiacetat ein gelblich weisser Niederschlag, aus welchem ein gelblich gefärbter Körper von saurer Reaction isolirt wurde. Die wässerige Lösung wirkte reducirend auf Kupfersulfat. Die Rinde enthielt ferner gummiartige Materie, Pectinstoffe und Stärke. Die Untersuchungen auf Alkaloïde und Glykoside ergaben negative Resultate. Die Asche betrug 7,5 %.

Chenopodiaceae.

Chenopodium Quinoa Willd. Man versteht unter Quinoa die linsengrossen, hellgelben Samen von Chenopodium Quinoa Willd., welche in Mexico, Peru, Bolivia etc. namentlich bei den ärmeren Volksklassen die Kartoffeln, Weizen und Mais vertreten. Diese Chenopodiumart gedeiht nach Mittheilungen von H. Rusby [3]) unter den ungünstigsten Bedingungen. Es giebt keine andere Pflanze, welche in solcher Höhe — der Verfasser fand Quinoafelder noch 14000 Fuss über dem Meeresspiegel — ihr Fortkommen findet, welche so wenig Sorgfalt zu ihrem Gedeihen erfordert und doch eine überreiche Ernte liefert. Vor dem Kochen müssen die Samen, wenn möglich in sodahaltigem Wasser eingeweicht werden, um die Samenhaut zu entfernen, welche einen Bitterstoff enthält. Während sich die ärmeren Leute begnügen, die so vorbereiteten, etwas zerquetschten Samen einfach mit Wasser aufzukochen, um sich ihre „Quinoa" zu bereiten, dienen dieselben bei den mehr Begüterten als Zusatz zu anderen Nahrungsmitteln und liefern äusserst wohlschmeckende Speisen.

---

1) durch Pharm. Ztg. 1891, 566.
2) Amer. Journ. of Pharm. 1891, Vol. 63, 523.
3) The Bull. of Pharm. 1891, 5, 109.

Für eine Anzahl von Zubereitungen werden auch die gerösteten Samen angewendet. Der hohe Nährwerth findet seine Begründung in den Bestandtheilen des Samens. Dieselben enthalten in hundert Theilen 40 Theile Stärke, 5 Theile Zucker, 7,5 Pflanzencaseïn, 11 Theile andere stickstoffhaltige Bestandtheile. Die jungen Pflänzchen geben ein äusserst wohlschmeckendes, spinatähnliches Gemüse. Gegenwärtig werden zwei Varietäten cultivirt: *Ch. Quinoa* und *Ch. purpurascens*.

Cistineae.

Lechea major Mich. ist ein neues amerikanisches Fiebermittel und Tonicum. Das Kraut schmeckt zusammenziehend und bitter [1]).

Clusiaceae.

Garcinia Mangostana L. Ueber die *Fruchtschalen* der sehr wohlschmeckenden Frucht hat P. R. Liechti [2]) eine Arbeit veröffentlicht, welche ausser chemischen Studien über das Mangostin solche über den Sitz dieses Pigments in den Fruchtschalen bringt und als solchen, analog dem Vorkommen des Gutti, besondere schizogene Sekretbehälter nachweist, die hauptsächlich im derben Fruchtschalenparenchym und spärlich im äusseren Parenchym sich befinden.

Mittheilungen über *Mangosteen,* das Perikarp von G. Mangostana und über diese Pflanze [3]).

Garcinia Morella Desr. Während Gutti in Weingeist leicht löslich ist und diese verdünnte Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid eine dunkle Färbung zeigt, giebt die ätherische Lösung, wie Ed. Schaer [4]) mittheilt, mit Eisenchlorid keine Färbung und zwar deshalb, weil Gutti in Aether sehr wenig löslich ist. Filtrirt man die ätherische Lösung und löst den Rückstand in Wasser, so giebt diese wässerige Lösung die Eisenchloridreaction.

Compositae.

Das von der permanenten Pharmakopoecommission 1890 herausgegebene Supplement zur mexikanischen Pharmakopoe enthält eine Reihe fast oder ganz unbekannter Arzneipflanzen aus der Familie der Synantheren, über welche Maisch [5]) berichtet. *Ambrosia artimisiaefolia* und *A. elatior L.*, von denen die erste durch Bitterkeit, die zweite durch sehr grosse, 16 cm breite Blätter sich auszeichnet, dienen als Wurm- und Fiebermittel, auch als Emmenagoga u. Stimulantia. *Baccharis conferta,* eine dioecische, holzige Pflanze, ist aromatisch bitter, enthält ein saures Harz und ätherisches Oel und steht in Form eines Aufgusses als Mittel

---

1) durch Pharm. Ztg. 1891, 566.
2) Schweiz. Wochenschr. f. Ph. 1891, 228 durch Pharm. Ztg. 1891, 809.
3) Repertor. d. Pharm. 1891, 124. 4) durch Pharm. Ztg. 1891, 487.
5) Americ. Journ. of Pharm. 1891, 1 durch Pharm. Ztg. 1891, 173.

gegen Katarrh in grossem Rufe, den auch *B. multiflora* und *B. Alamani*, die mit jenem im Thale von Mexiko vorkommen, theilen. *Cirsium mexicanum* vertritt unser Cardobenediktenkraut; doch führen auch Cnicus acantholepis und rhaphilepis Hemoley im Thale von Mexiko und Carduus tenuiflorus in Jalisco den Namen Cardo santo. *Eupatorium veronicaefolium* (Brickelia veronicaefolia Asa Gray) mit kleinen herzförmigen oder nierenförmigen Blättern und blauen, später rosafarbenen, moschusähnlich riechenden und bitter und scharf schmeckenden Blüthen wird im Aufgusse bei Gastralgie und atonischer Dyspepsie, auch zu Kräuterbädern und Fomenten bei arthritischen und rheumatischen Schmerzen benutzt. *Heterotheca inuloïdes* mit gelben Strahlenblüthen und glockenförmiger Hülle aus verschiedenen Reihen linearer, haariger und rauher Schuppen, besitzt bitteren Geschmack und angenehmen Geruch; die Blumen ersetzen die Arnicablüthen. Als Specificum gegen Gallensteine dient *Laennecia parvifolia*, die bei Toluca und im nordwestlichen Theile des Thales von Mexiko sich findet; die Pflanze enthält ein neutrales, amorphes bitteres Princip. *Piqueria trinervia* Cavanilles, ein Kraut mit homogenen, weissen Blüthenköpfchen wird im Aufguss als Stimulans und Febrifugum benutzt. *Solidago mexicana* und *velutina* dienen örtlich als Wundmittel bei atonischen Geschwüren. *Stevia salicifolia Cav.* wird als Tinctur aus den frischen Blüthen bei Arthritis und wie Tinctura Arnicae bei Kontusionen angewendet *Senecio Grayanus* Hemsl. (Cacalia decomposita Asa Gray) und *S. cervariaefolius* Hemsl. wachsen in Chihuahua, die zweite Species auch in Oaxaca und Chiapas und enthalten ähnliche giftige Stoffe wie die bekannte S. canicida. Ihre Rhizome sind von verschiedener Form und erreichen eine Dicke von 3 cm. Sie sind grau, aussen durch unregelmässige Vertiefungen und dünne Schuppen rauh. Der Querschnitt zeigt eine dünne Rinde mit einigen Harztüpfeln und in der Nachbarschaft des Holzes einige röthliche Harzkreise; das Holz ist hellgrünlichgelb und enthält ebenfalls Harzeinlagerungen. Die zahlreichen Wurzelfasern sind 10 bis 15 cm lang und 3 bis 4 mm dick, grau, längsrunzelig, spröde von glattem Bruche; der Querbruch zeigt eine sehr dünne, graue äussere Schicht, an die sich zunächst eine breitere glänzende Schicht, dann eine Schicht rothbrauner Harztüpfel in der Nachbarschaft des glänzenden Meditullium anschliesst. Der Geruch ist stark aromatisch, der Geschmack anhaltend bitter. Die Droge wirkt beim Menschen emetocathartisch; eine Tinctur wirkt örtlich schmerzstillend und auf Wunden antiseptisch. Auf Frösche scheint das Extract als Herzgift und muskellähmend zu wirken. Dagegen werden Senecio tolucanus krampferregende (tetanisirende) Wirkungen zugeschrieben. Dieselbe hat einen aufrechten, glatten, hohlen Stamm mit halbstielumfassenden, eirunden, gesägten, etwa 24 cm langen und 8 cm breiten Blättern, gelben, grossstachlichen Blüthenköpfen, glockenförmiger Hülle, nacktem, flachem Blüthenboden, geschwänzten Antheren und weissem einreihigen Federpappus. Die

Pflanze riecht unangenehm und schmeckt scharf. Velez hat ausser Fett und einem flüchtigen Principe ein in schiefen Prismen krystallisirendes Alkaloïd Toxiseneceïn daraus dargestellt, das tetanisirend wirkt.

Achillea moschata L. Eine *Untersuchung des Iva-Krautes* hat A. Gawalowski[1]) ausgeführt. 100 Theile enthielten: 16,52 Feuchtigkeit, Carbonatasche 13,30 (ab Kohlensäure 1,37), Reinasche 11,93, Aetherisches Oel 0,5 %. — 100 Th. der Asche enthalten: In Wasser lösliche Aschenantheile 55,62 % (30,56 Chlor, 7,26 Kohlensäure, 17,80 Schwefelsäure, Kali und Natron); in Salzsäure lösliche Aschenantheile 34,2 % (Thonerde nebst wenig Eisenoxyd 2,08, Kalk 16,45, Magnesia 3,75, Schwefelsäure 9,36, Kohlensäure 2,97, Sand und Kieselsäure 10,21 %). — Das rohe Ivaöl ist ein himmelblau gefärbtes, ziemlich leicht bewegliches Liquidum von würzigem, gleichzeitig an Thymol, Minze und Wermuth erinnerndem Geruche, welcher nachher intensiv in Moschusaroma übergeht. Spec. Gewicht bei 15° C. 0,9272. Das rektificirte Oel ist fast farblos, das Rohöl nimmt nach zweijähriger Aufbewahrung einen gelben Farbenton an.

Die *aromatischen Bestandtheile und Bitterstoffe des Ivakrautes* sind nach W. Bruns[2]) ein grünliches, nach Pfefferminz und Terpenthinöl riechendes ätherisches Oel, dessen Hauptantheile zwischen 190 bis 210° übergehen. Die ersten bei 145° übergehenden Theile sind farblos, die bei 250° übergehenden schwach gefärbt und kohlenstoffärmer als die direct vorher siedenden, die Zusammensetzung des Oeles ist vermuthlich $C_{12}H_{20}O$. Ferner ein aromatisches Weichharz, das von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid unter Bildung von Acetylderivaten gelöst wird und seiner Hauptsache nach aus einer Harzsäure $C_{24}H_{48}O_{10}$ besteht. Endlich ein den Kohlenwasserstoffen entweder sehr nahestehender oder zu ihnen gehöriger, stickstofffreier Bitterstoff, der beim Schmelzen mit Kali Oxalsäure liefert, mit Phenylhydracin eine bei 199° schmelzende Verbindung eingeht und bei der Oxydation mit roher Salpetersäure sich in Zuckersäure umbildet. Alkaloïdreagentien fällen ihn nicht, mit den Oxyden der alkalischen Erden vermag er Verbindungen einzugehen, erhitzt man ihn mit HCl, so giebt er Lävulinsäurereaction. Verfasser spricht sich sehr dagegen aus, dass in dem Ivakraute zwei Bitterstoffe vorhanden seien.

Anacyclus Pyrethrum D. C. Eine *falsche Bertramwurzel* hat Holmes[3]) in echter Wurzel in grosser Menge angetroffen. Die falsche Wurzel zeigte fast dieselben Grössenverhältnisse wie die echte, sie war indessen dadurch charakterisirt, dass der obere Theil von einem warzenähnlichen Schopf gekrönt war, wie derselbe der Senega und vielen Wurzeln aus der Familie der Caryophyllaceen eigen ist. Der Querschnitt der Wurzel ist von gelb-

1) Pharm. Post 1891, 153.
2) Sitzungsber. der Phys. Med. Soc. Erlangen 1890, 22 durch Apoth-Ztg. 1891, 254. 3) Pharm. Journ. and Transact. 1891, No. 1117, 405.

lich weisser Farbe mit drei bis fünf blassgelben concentrischen Ringen, welche mit schmäleren, durchscheinenden hornartigen Ringen abwechseln. Der Geschmack ist zuerst süsslich, nachher demjenigen der Senega ähnlich. Die Wurzel ist fast geruchlos, sie ist saftiger und biegsamer als die echte Bertramwurzel. Die letztere ist bekanntlich mit einem feinen Haarschopf gekrönt. Der Querschnitt zeigt einen Strahlenkreis von Gefässbündeln, welche porös erscheinen und von rahmgelben Markstrahlen durchzogen werden. Unregelmässig über die Oberfläche des Querschnitts zerstreut, erblickt man gelblich braune Oelbehälter, welche der Wurzel den bekannten eigenthümlichen Geruch verleihen. Die Unterscheidung der beiden Wurzeln dürfte mithin nicht schwer fallen. Die zur Verfälschung benutzte Wurzel scheint von *Corrigiola telephiifolia Pour.*, einer Paronychiacee, abzustammen.

Anthemis Cotula L. enthält nach den Untersuchungen von H. Haake[1]) folgende Bestandtheile:

Petroleumätherextract	1,33 %.
Dasselbe bestand aus 0,66 % Fett, 0,50 % Wachs, 0,16 % Kautschuk und geringen Mengen eines flüchtigen Oeles.	
Aetherextract	1,11 %,
bestehend aus Harz mit Spuren eines bitteren Princips von den Eigenschaften eines Glykosides und geringen Mengen einer organischen Säure, welche sich mit Eisenchlorid schwärzte.	
Absol. Alkoholextract	2,18 %,
ebenfalls zum grössten Theil aus Harz bestehend nebst Spuren einer organischen Säure und eines bitteren Princips.	
Wasserextract	17,78 %.
Dasselbe setzt sich zusammen aus 3,20 % Asche und 14,58 % organischer Materie. Letztere besteht aus 3,20 % Schleim, 4,32 % Glykose und 3,62 % unreducirbaren Zuckers und 3,44 % unbestimmbarer Stoffe.	
Verdünnte Sodalösung extrahirte	7,74 %.
Hiervon waren 2,96 % eiweissartige Stoffe, der Rest unbestimmbar.	
Verdünnte Salzsäure extrahirte	3,60 %,
von welchen sich 1,28 % als Calciumoxalat und 1,13 % als Pararabin erwiesen. Die Droge enthielt 5,43 % Lignin; die Menge der Cellulose ist nicht bestimmt worden.	

Durch Destillation der Droge mit stark verdünnter Schwefelsäure und Behandlung des Destillates mit Calciumcarbonat entstand ein starker Baldriansäuregeruch. Aus dem Destillat, welches unter Anwendung von Kalkmilch erhalten wurde, isolirte der Verfasser ein röthlich-braunes flüchtiges Alkaloïd, welches charakteristischen Geruch und Geschmack besass und mit Alkaloïdreagentien Fällungen gab.

Artemisia herba-alba Asso ist nach M. Battandier[2]) unzweifelhaft die *Stammpflanze des berberischen Wurmsamens,* da keine andere Artemisia von Marokko ein ähnliches Product liefert.

1) Americ. Journ. of Ph. 1891, 383.
2) Journ. de Ph. et de Ch. 1891, T. 23, 380.

Die Species ist im ganzen Mittelmeergebiete verbreitet, variirt aber ausserordentlich, so dass sie unter verschiedenen Namen aus verschiedenen Ländern beschrieben ist. Welche Varietät den Wurmsamen von Marokko liefert, ist vor der Hand noch nicht ermittelt. Artemisia herba-alba, von den Arabern Chih genannt, bedeckt in Algier, gemischt mit A. campestris L., grosse Flächen. Eine Abart, A. Saharae dringt sogar bis in die Nähe der Wüste vor. Die Blüthenköpfchen werden als wurmtreibendes Mittel vielfach angewendet, und Battandier hat sich der Mühe unterzogen, dieselben auf Santonin zu untersuchen. Bei seinen Untersuchungen arbeitete er nach den bisher bekannten Darstellungsmethoden des Santonins, erhielt aber nur ein unkrystallisirbares Harz, kein Santonin. Bei der Behandlung mit Aether etc. blieb jene flüchtige, eigenthümlich riechende Substanz zurück, welche auch in den officinellen Blüthenkörbchen enthalten ist.

Artemisia frigida Willd. Das Fluidextract wurde zuerst als Chininersatz angepriesen, wird aber jetzt mit Erfolg bei Malaria, chronischem Alkoholismus, Scarlatina, acutem Rheumatismus und Diphtherie gegeben. Die Dosis beträgt 4—8 cc [1]).

Artemisia maritima L. Eine *Analyse* von *Flores Cinae* hat A. Gawalowski [2]) veröffentlicht. Derselbe erhielt bei Untersuchung zweier, aus als solid anerkannten Drogenhandlungen entnommenen Proben folgende Zahlen:

	grosse Blüthenkörbchen, wahrscheinlich Levantiner Waare.	kleine Blüthenkörbchen, anscheinend indischer Abstammung.
Trockenverlust bei 100°	8,06 %	{ 11,20 %
Asche	5,25 „	
In kaltem Petroläther löslich . . .	0.55 „	0,86 „
„ „ Schwefeläther löslich . .	2.35 „	7,22 „
„ „ Alkohol löslich	17,59 „	14,58 „
Santoningehalt	1,08 „	1,31 „

Das Petrolätherextract enthielt in beiden Fällen ein Santonin in Spuren enthaltendes, blassgelbes ins grünlich-weisse spielendes Pflanzenfett, welches in kaltem Alkohol und Aether gar nicht, in kaltem Petroläther wenig, dagegen in heissem Aether und Petroläther leicht löslich ist, verseift werden kann und die Köttstorfer'sche Verseifungszahl = 196 ergiebt. — Das Schwefelätherextract enthielt den Hauptantheil an Santonin, dann ein Gelbpigment (wahrscheinlich das durch Lichteinfluss modificirte Gelb-Santonin) und andere unbestimmbare Extractivstoffe. Der Hauptbestandtheil des alkoholischen Extracts ist ein braungefärbtes kleberiges Harz. — Die Asche enthält ausser etwa $^1/_{10}$ ihres Gewichts betragendem Kohlensäuregehalt — auch noch ziemlich reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff in Form von Sulfiden.

Calendula officinalis L. Aus den Blüthen erhielt Tielke [3]) als wirksamen Bestandtheil ein eigenthümliches, gelbes, in Aether und

1) durch Repertor. d. Pharm. 1892, 13.
2) Pharm. Rundsch. Prag 1891, 1031.
3) Americ. Journ. of Pharm. 1891, 477 durch Pharm. Ztg. 1891, 764.

Alkohol lösliches Harz. Aetherisches Oel war zu 0,02 % enthalten. Tannin fand sich nicht.

Chrysanthemum. Die Blumen verschiedener Chrysanthemum-Arten dienen in China nach Mittheilungen von Augustine Henry[1]) als Arzneimittel; von von Henry aus Nordchina nach Kew gebrachten Arten sind zwei als Chrysanthemum sinense Labill. und Chr. indicum recognoscirt; eine dritte Art wächst in Menge an den Sandbänken des Jantsekiang und blüht im October; die Blüthe ist äusserst wohlriechend.

Chrysanthemum cinerariaefolium Vis. In den Blüthen fand H. Thoms folgende *chemische Bestandtheile:* ein ätherisches Oel nebst flüchtiger Säure, einen wachsartigen Körper vom Schmelzpunkt 56,5° C., eine nicht flüchtige, Kaliumpermanganat reducirende, balsamartige Säure, Chlorophyll, eine Harzsäure, Gerbsäure, einen Körper von alkaloïdischen und einen solchen von glykosidischen Eigenschaften sowie endlich Zucker. Das sauer reagirende ätherische Oel hält Thoms in Uebereinstimmung mit Schlagdenhauffen und Reeb (s. Jahresber. 1890, 65) für das insectentödtende Princip. — Thoms[2]) hat sodann seine Untersuchungen fortgesetzt und aus dem Petrolätherauszug einen farblosen, in rhombischen Octaëdern krystallisirenden Körper gewonnen, welcher bei 188—189° schmilzt, bittern Geschmack besitzt und sich in Chloroform, sowie heissem Alkohol leicht, schwieriger in Aether, schwer in Petroleumbenzin und gar nicht in Wasser löst. Verf. giebt dem Körper unter allem Vorbehalt die Formel $C_{34}H_{44}O_{10}$, hält ihn für nicht glykosidischer oder phloroglucidischer Natur, und meint, dass derselbe allem Anscheine nach identisch sei mit dem von Marino-Zuco (s. Jahresber. 1890, 435) gefundenen Körper, dem Chrysanthemin. Thoms nennt denselben *Pyrethrosin* und glaubt ihm toxische Eigenschaften nicht vindiciren zu können.

Schlagdenhauffen und Reeb[3]) haben ihre Arbeiten über die chemischen Bestandtheile des Insectenpulvers fortgesetzt (s. auch Jahresber. 1890, 65). Bei der Destillation desselben mit Wasserdampf wurden wenige Gramm (3 g aus 24,6 kg Pulver) eines butterartigen ätherischen Oeles gefunden, welches unter dem Mikroskope kleine in kaltem Alkohol lösliche Krystalle aufwies. Ihre Menge betrug nur 0,03 g; sie bestanden nicht aus Salicylsäure. Nach mehrfachen Versuchen wurde das Oel krystallfrei, aber in nur geringer Menge erhalten, so dass sich die Verf. auf Anstellung einiger Reactionen beschränken mussten. Es stellte einen hellgelblichen öligen Körper dar, von kamillenähnlichem Geruch. Brom (in Chloroform gelöst) erzeugt eine kastanienbraune Färbung, welche bald verschwindet und in ein schmutziges Grün übergeht. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt ebenfalls eine

---

1) Pharm. Journ. Transact. 1890, 473 durch Pharm. Ztg. 1891, 36, 126.
2) durch Pharm. Ztg. 1891, 503.
3) Journ. de Pharm. f. Elsass-Lothringen 1891, No. 9 durch Pharm. Ztg. 1891, 627.

kastanienbraune Färbung, am Rande in Violett übergehend. Eine Lösung des Oeles in Chloroform wird auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure dunkelviolett und die Säure braun gefärbt. Fröhde's Reagens ruft in grösserer Menge zugesetzt eine indigoblaue Färbung hervor. Ein Gemisch von Schwefelsäure und Eisenchlorid (6 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. Fe_2Cl_6-Lösung 5 %) bewirkt in einer Lösung des Oeles in Chloroform eine violette Färbung, die Säure wird roth. Rauchende Salpetersäure färbt orange, Jod löst sich ohne Reaction in dem Oel. Dasselbe wird in seiner Lösung in Eisessig durch salpetrige Säure rosa gefärbt. — Der sauer reagirende wässerige Theil des Destillates wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt und zur Trockne verdampft. Ein Theil des erhaltenen Salzes war in Alkohol löslich, ein anderer, etwa $^2/_5$ unlöslich. Dieser letztere enthielt eine organische Säure, deren Natur erst noch bestimmt werden soll. Der in Alkohol lösliche Theil des Salzes wurde mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. In der wässerigen Schicht wurden Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure gefunden. Die Aetherschicht enthielt ebenfalls diese drei Säuren, sowie eine geringe Menge einer anderen Säure von öliger Beschaffenheit und toxischer Wirkung, die in Alkohol, Chloroform und Petroläther löslich, aber weniger löslich in Wasser war. Die Salze dieser Säure scheinen sehr löslich zu sein, da dieselbe weder mit Kalk- noch Barytwasser noch Metalllösungen Fällungen ergab. — Bei den früheren Arbeiten hatten Sch. und R. gefunden, dass der getrocknete Destillationsrückstand der gepulverten Flores Pyrethri nichts von seiner insectentödtenden Eigenschaft eingebüsst hatte, und hatten dieses toxische Princip in Gestalt einer Säure isolirt, der sie den Namen Pyrethrotoxinsäure beilegten. Die Herstellung dieser Säure geschieht jetzt in folgender Weise: Der Destillationsrückstand der gepulverten Blüthen wird mit käuflichem Petroläther (Siedepunkt 60—110°) erschöpft, das erhaltene Filtrat eingedampft und das resultirende Extract wird mit Alkohol aufgenommen. Das Filtrat wird dann mit Kalilauge neutralisirt und zur Trockne eingedampft. Den Rückstand nimmt man dann mit Wasser auf und filtrirt vom Ungelösten ab. Das Filtrat wird mit Weinsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung erhält man dann nach dem Entwässern mit Chlorcalcium und Eindunsten die Pyrethrotoxinsäure in Form einer butterartigen nicht krystallinischen gelben Masse, die sehr löslich ist in Alkohol, Chloroform, Benzol, Essigäther, Aceton und Benzin. Dieselbe zeigt folgende Reactionen: Schwefelsäure bewirkt Bräunung, Schwefelsäure und Zucker färbt braun, bald in Rothbraun übergehend. Chloral, sowie Salzsäure und Bromwasser bewirken keine Veränderung, ebenso wenig ruft Ammoniak in der alkoholischen Lösung der Säure eine wahrnehmbare Veränderung hervor. Bleiacetat erzeugt in alkoholischer Lösung einen Niederschlag, der sich in der Wärme nicht löst. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. — Die vorstehenden Resultate wurden aus dalmatischem Insectenpulver

erhalten. Kaukasisches Insectenpulver ergab, von wenigen Puncten abgesehen, dieselben Ergebnisse wie das dalmatische. (Es wurde im ätherischen Oel eine etwas grössere Menge des krystallinischen Körpers erhalten und einige Reactionen des Oeles zeigten kleine Abweichungen.) Demnach sind in den Blüthen beider zwei giftig wirkende Säuren enthalten, deren eine in grösserer Menge vorkommend die Pyrethrotoxinsäure, die andere, sich im wässerigen Theile des Destillates findend, in geringer Menge vorhanden ist. Für diese letztere schlagen die Verfasser den Namen Chrysanthemumsäure vor. Ihre Charakterisirung soll erfolgen, sobald genügendes Material vorliegt.

Thompson[1]) fand unter 7 Handelssorten Insectenpulver zwei beschwert mit 6—20 % Chromgelb. Es geht aus den Untersuchungen hervor, dass die Bestimmung des Aschengehaltes und die weitere Untersuchung der Asche den alleinigen Aufschluss über die Echtheit der Waare liefert. Die Asche darf 8 % nicht übersteigen und muss in Salzsäure vollständig löslich sein. In der Capcolonie sind übrigens die Culturen der Insectenpulverblüthen mit gutem Erfolg in's Werk gesetzt worden, so dass die ersten Erträgnisse alsbald an den Markt kommen dürften.

In neuester Zeit kommen nach Mittheilung von Gehe & Co.[2]) aus Dalmatien Offerten in *Insectenpulver*, denen die folgende Analyse: 26,35 % in Alkohol lösliche Substanz, 56,27 % in Alkohol unlösliche Substanz, 8,45 % Wasser, 8,93 % Asche — zur Anpreisung der vorzüglichen Qualität beigegeben ist. Diese Analyse ist vollständig werthlos und liefert nicht den geringsten Beweis für ein echtes Pulver. Am sichersten wird man gehen, wenn man die Wirkung eines in Frage kommenden Pulvers an passenden Objecten (kleinen Insecten) prüft.

Happlopappus Baylahuen C. Gay. Die in der chilenischen Provinz Coquimbo einheimische strauchartige Pflanze ist mit Hysterionica Baylahuen Baill. identisch, welche als bewährtes Heilmittel gegen Malaria und chronische Dysenterie gegeben wird. Der Stamm ist holzig, cylindrisch, ästig, klebrig, schwach gefurcht. Die Blätter sind lederartig, oboval-spatelförmig, an der Basis verschmälert, klebrig, gezähnt, zolllang und 4 bis 6 Zoll breit. Das Involucrum ist glockenförmig, von vier Reihen gebildet, deren äusserste blattartig ist. Der Pappus besitzt eine röthliche Farbe. Arzneilich verwendet wird das Infusum der getrockneten Pflanze. H. Kahn[3]) hat als Hauptbestandtheil derselben ein Harz ermittelt, welches aus vier verschiedenen Harzen bestehen soll, die sich durch Einwirkung von Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure unterscheiden. Die *Analyse der Pflanze* gab folgende Resultate: Flüchtiges Oel 6,65; Harz 21,15; organische Säuren (Tannin etc.) 2,55; Schleim 1,46;

1) Pharm. Record. 1891, Vol. XII, No. 25, 413.
2) Handelsber. 1891, April, S. 18.
3) Americ. Journ. of Pharm. 1891, Vol. 63, No. 8, 377.

Dextrin 2,62; Eiweissstoffe, Farbstoffe 3,47; NaOH-Extract, nicht fällbar durch Alkohol 2,22; Calciumoxalat 1,43; Parabin 3,40; Cellulose, Lignin etc. 37,52; Verlust 1,33 %.

Hieracium Scouleri Hook., in Indiana wild wachsend, soll dort, wie M. D. Kelsey[1]) mittheilt, von den Eingeborenen mit vielem Erfolge gegen Schlangenbiss angewendet werden. Ein 2—3 Fuss hohes Kraut mit langen weisslichen oder gelblichen borstigen Haaren, lanzettlichen oder spatelförmigen, 3—6 Zoll langen Blättern, unregelmässigen oder verästelten Blüthenköpfen, etwas kleienartiger und drüsiger, von langen Borstenhaaren zerstreut oder dicht besetzter Hülle, kurzen, säulenförmigen Achänien und weisslichem Pappus. Sie wächst von Montana bis Oregon.

Lactuca sativa L und *L. virosa L.* T. S. Dymond[2]) will in den Extracten dieser Pflanze ein *pupillenerweiterndes Alkaloïd* nachgewiesen haben und zwar zuerst in einem Extracte aus Kopflattich. Dann bestätigte er dieselbe Wirkung an drei Handelsextracten unbekannten Ursprunges und an Extracten von Lactuca sativa und L. virosa aus Lincolnshire, und schliesslich gewann er ein Alkaloïd aus getrockneter blühender Lactuca virosa. Das aus dem reinen Oxalate dargestellte Alkaloïd entsprach im Aussehen und im Schmelzpunkte (159,75°) dem Hyoscyamin und liefert ein in glänzenden Nadeln krystallisirendes Goldchlorid, das der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ der Base zu entsprechen scheint. Dymond schreibt das Uebersehen des Alkaloïdes dem Umstande zu, dass zu den bisherigen Untersuchungen Lactucarium verwendet wurde, das keine pupillenerweiternde Wirkung besitzt. Der Gehalt an Hyoscyamin, der sich übrigens erst in der Blütheperiode entwickelt, betrug bei blühendem Gartenlattich 0,02 %. Es wäre das das erste Beispiel des Vorkommens von Hyoscyamin ausserhalb der Familie der Solaneen, in welcher übrigens mydriatische Alkaloïde weit verbreiteter sind, als man früher annahm.

Combretaceae.

Combretum Raimbaultii Heckel. Ueber die Anwendung der Blätter gegen das Gallenfieber heisser Länder berichtete E. Heckel[3]). Der in den Küstengebieten Westafrikas einheimische Strauch bevorzugt sandigen und steinigen Boden und blüht im Mai und Juni. Die Rinde des Strauches bekommt allmälig eine glänzend weisse Farbe, wodurch sich diese Pflanze leicht von der Umgebung unterscheidet. Arzneilich angewendet werden nur die Blätter, entweder gepulvert oder als Dekokt. Der Erfolg bei den Gallenfiebern der Tropen soll ein ausserordentlicher sein und die Wirkung des Chinins bei Weitem übertreffen. Eine genaue botanische Beschreibung ist nicht gegeben; bei einer von Schlagden-

---

1) The Pharm. Journ. and Transact. 1891, No. 1088, 986 u. Americ. Journ. of Pharm. 1891, 325.
2) Pharm. Journ. and Transact. 1891, 449 durch Pharm. Ztg. 1892, 134.
3) Répert. de Pharm. 1891, 246.

hauffen ausgeführten *Analyse der Blätter* wurde ein Alkaloïd nicht aufgefunden und muss ihre Wirksamkeit wahrscheinlich auf den hohen Gehalt an Tannin und salpetersauren Salzen zurückgeführt werden. Die Analyse ergab folgende Resultate:

Petroleumätherextract: Wachs		2,666 %
Alkoholextract	in Wasser unlösliche Antheile	5,033 „
	lösliches Tannin	20,800 „
	unlösliches Tannin	1,296 „
Wässeriger Auszug	organ. Materie	1,867 „
	Salze	0,366 „
Asche		2,673 „
Holz, Cellulose etc.		65,300 „

Coniferae.

Ueber Fasern aus Föhrennadeln von Ritter von Höhnel[1]). Die aus den Nadeln von Pinus silvestris bereiteten Waldwollproducte bestanden aus Baumwolle, Schafwolle, Flachs- und Hanfwerg, alle braun gefärbt und mit Terpenthinöl parfümirt. Kaum waren mehr als unsichere Spuren von Kiefernadelfasern nachzuweisen. Der Grund, warum es nicht gelang, die an und für sich ganz brauchbaren Fasern aus Kiefernadeln in entsprechender verspinnbarer Form herzustellen, ist der, weil dieselben so innig mit der sehr derbwandigen und festen Epidermis verbunden sind, dass es nicht gelingt, sie rein zu erhalten. Die Festigkeit und Zähigkeit der Kiefernadeln beruht in erster Linie auf der Epidermis, und dann auf der sehr fest mit dieser verbundenen hypodermalen Faserschichte. So leicht man daher diese beiden mit einander verbundenen Gewebe als Rohfasern herstellen kann, so schwierig erscheint es, die eigentlichen, feineren Fasern daraus zu erzeugen. — Die Faser der Kiefernadel besteht aus mehr oder weniger breiten Bändern von 30—40 μ Dicke, die aus einem Epidermisstreifen mit auffallenden Reihen von Spaltöffnungen zusammengesetzt sind, welcher innen mit 2—3 Lagen von Fasern bekleidet ist. — Mehr Aussicht auf Erfolg hat die in Nordamerika geübte Verarbeitung der Nadeln gewisser amerikanischer Föhren. Pinus australis Mchx., yellow-pitch oder broom pine, im östlichen Theile der Vereinigten Staaten einheimisch, besitzt zu 3 stehende Nadeln von 25—35 cm Länge, welche noch zäher und fester sind, als die der Schwarzföhre. Ebenso ist Pinus Taeda L. verbreitet und hat Nadeln von 16—20 cm Länge. Die amerikanische Kiefernadelfaser ist von rein brauner Farbe, 25 cm lang, viel elastischer als die europäische Waldwolle und als Polstermaterial völlig geeignet. Die Faser wird nach einem Verfahren gewonnen, bei welchem Terpenthinöl als Nebenproduct abfällt. Die rohe Waldwolle dient als Polstermaterial an Stelle von Seegras. Im gebleichten Zustande ist sie strohgelb und noch

1) Centralorgan f. Waarenkunde u. Technologie 1891, 144.

genügend fest, um zu groben Garnen für ordinäre Teppiche (statt Coïr) und Säcke für Baumwolle verwendet zu werden. — Die Epidermis dieser Nadeln ist kaum $^1/_2$ bis $^1/_3$ so dick wie die hypodermale Faserschichte und nicht direct mit derselben verwachsen, sondern durch eine Schicht dünnwandiger Zellen von ihr getrennt. Auch die Gefässbündel weisen einen einfachen bis doppelten Belag von derben Bastzellen auf. — In der amerikanischen Waldwolle findet man alle Gewebe der Föhrennadeln. Man kann zwei Haupttypen unterscheiden: solche, die Hypodermalfasern, enthalten, und solche, welche aus Theilen der Gefässbündel bestehen. In den letzteren kann man dreierlei Tracheïden erkennen: 1. Gefässähnliche, mit dicht spiralig und ringförmig verdickten Wandungen, 2. derbwandige Fasertracheïden, mit breitspaltenförmigen, einreihig geordneten Hoftüpfeln und 3. weite, parenchymähnliche, mit dünnen Wandungen und auffallenden, derben, knopfförmigen runden Hoftüpfeln. Die meist mit den Tracheïden verbundenen Fasern sind sehr dickwandig, etwa 20 Mik. dick, mit fadenförmigem Lumen, abgerundeten Enden und rundlichem Querschnitte. Die Hypodermalfasern sind ähnlich, oft aber bis 40 Mik. dick und noch derbwandiger. Alle Tracheïden sind, sowie auch die Epidermis und die Hypodermalfasern, ganz verholzt. Nur die zu den Gefässbündeln gehörigen Bastfasern bestehen bis auf die ligninhaltige Mittellamelle aus reiner Cellulose. Höchst charakteristisch sind die Epidermiszellen. In den Rillen sind sie kurz und auf den Riefen sehr oft über $^1/_2$ mm lang. Sie sind ungemein dickwandig und erscheint das Lumen nur in der Mitte der Zellen als kleiner elliptischer Hohlraum. Die Längsseiten sind aussen fein sägezähnig und erinnern hierdurch an die Gramineen-Epidermiszellen. Man findet ferner grosse in Längsreihen stehende Spaltöffnungen, auch deutliche Spuren der innen aufgesetzten Verdickungslamellen und der porösen Gefässbündelscheidenzellen des grünen Parenchyms. — Man ersieht hieraus, dass die amerikanische Waldwolle mit keiner anderen technischen Faser verwechselt werden kann, selbst wenn es gelingen sollte, dieselbe reiner darzustellen.

Dammara australis Lamb. Das *Kaurigummi*, ein Erzeugniss Neuseeland's, ist der Saft untergegangener Kauriwälder, welcher in bisher unaufgeklärter Weise seinen Weg in die Erde gefunden hat und dort unter dem Einfluss organischer Säuren erhärtet ist. Diese Säuren haben die Oberfläche der Gummistücke zerstört und eine für die Firnisfabrikation werthlose Schicht gebildet. Auch von lebenden Kauribäumen wird dieses Gummi gesammelt und ist unter dem Namen „tree-gum, new-gum oder bush-gum" bekannt. In der Umgebung von Auckland sind Tausende von Menschen mit der Gummieinsammlung beschäftigt. Die Thätigkeit ist sehr lohnend, da das Auffinden der Gummistücke nicht allzu beschwerlich ist. Die Gummistücke variiren von der Grösse einer Wallnuss bis zu Stücken von 10 bis 20 Pfund an Gewicht. Die Gesammtmenge des seit 1850 ausgeführten Gummis beträgt

134000 Tonnen. Neuerdings ist ein Gummifeld aufgefunden worden, welches sich über 100000 Acres erstreckt [1]).

Dammara lanceolata ist höchst wahrscheinlich die *Stammpflanze des Dammarharzes von Neu-Caledonien* [2]).

Einen Beitrag zur Kenntniss der Dammar liefernden Pflanzen veröffentlichte C. Müller [3]). Von den Dammararten des Arzneibuches kann nur das Dammar Batu d. h. Steinharz in Betracht kommen, dessen Stammpflanze verschiedene Namen erhalten hat, welche theilweise dem Irrthum entspringen, dass man zunächst den von Rumphius für das Harz gebrauchten Namen Dammara auf die Stammpflanze übertrug. So erhielt eine und dieselbe Pflanze der Reihe nach folgende Namen: Pinus Dammara Lambert, Abies Dammara Poiret, Agathis loranthifolia Salisbury, Agathis Dammara Richard. Das deutsche Arzneibuch führt als Dammarpflanze zunächst Dammara alba an, setzt aber in Klammern Agathis alba hinzu, welch letzterer Name von Müller in der Literatur garnicht aufgefunden werden konnte. Dammara alba wird aber in systematischen botanischen Werken als synonym mit Dammara orientalis aufgeführt. Es zeigt sich hier, dass die Fortlassung der Autorennamen bei den Pflanzennamen im Arzneibuche zu Unzuträglichkeiten führt. — Die in Meyer's Conversations-Lexicon als Dammarpflanze angeführte Engelhardtia spicata Blume (Juglandacee) hat mit der Dammar-Frage garnichts zu thun.

Beiträge zur Chemie des Blüthenstaubes von Pinus sylvestris von K. Kresling [4]). Die Untersuchung der anorganischen Bestandtheile ergab für den Feuchtigkeitsgehalt des Pollen 8,73 %, für den Aschengehalt 5,51 %. Von diesen 5,5 % Asche blieben 2,5 % beim Kochen mit Salzsäure und darauf mit 5 %iger Natronlauge ungelöst, während im Mittel 3 % in Lösung gingen. Die Analyse der Asche ergab viel Kalium und Phosphorsäure, ferner Natrium, Magnesium, Calcium, Eisen, Aluminium, Schwefelsäure, Chlor und Mangan in Spuren. Um die organischen Bestandtheile den Pollenkörnern durch Lösungsmittel entziehen zu können, war ein Zertrümmern dieser Körner unbedingt nothwendig und zwar geschah dies am besten so, dass der Pollen mit Glaspulver gemischt, so lange verrieben wurde, bis das Glaspulver staubfein war. Von den verschiedenen Lösungsmitteln, welche zum Ausziehen der pulverisirten Körner Verwendung fanden, erwiesen sich am vortheilhaftesten Petroläther und Aether, durche welche fette Oele, wachsartige Körper und Lecithine in Lösung gebracht werden konnten. Durch Alkohol liessen sich dem Pollen Spuren von Fett und Lecithin, harzige, sehr bitter schmeckende Körper, Rohrzucker sowie eine Substanz, die einige Gruppenreactionen für Alkaloïde gab, entziehen. Der wässerige Auszug bestand aus Zucker, Schleim, Eiweiss und Extractiv-

1) The pharm. Era 1891, Vol. VI, No. 4, 105.
2) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 217.
3) durch Pharm. Centralh. 1891, 660. 4) Arch. Pharm. 1891, 229, 389

stoffen. Was nun zunächst das Fett und die wachsartigen Bestandtheile des Pollens betrifft, so gelang es Verfasser, aus einer in der Wärme gesättigten Lösung des Fettes in leichtsiedendem Petroläther nach einigem Stehen einen Körper abzuscheiden, dessen Schmelzpunkt bei 68,5° liegt und den Verfasser als Wachs bezeichnet. Der in Petroläther leicht lösliche Theil bildete eine gelbe, weiche, bei ca. 25 bis 28° schmelzende Masse. Von diesem letzteren Fette wurden 30 g mittelst Bleioxyd verseift, die Bleiseife mit Wasser ausgekocht und das Waschwasser eingedampft. Durch Aetheralkohol konnte dem hinterbleibenden flüssigen Rückstande ein Product entzogen werden, das durch die Elementaranalyse sowie verschiedene Reactionen als Glycerin erkannt wurde. Da die Untersuchung auf Oelsäuren mit der oben erwähnten Bleiseife misslang, so liess Verfasser der Verseifung mit Bleioxyd immer eine solche mit Natronlauge vorausgehen. Die mit Natronlauge sich ergebende Seife wurde von der Lauge getrennt und zur vollständigen Entfernung des Glycerins nach dem Lösen in siedendem Wasser durch Chlornatriumlösung ausgefällt. Die beiden Mutterlaugen dienten nun zur Bestimmung des Glycerins sowie der flüchtigen Fettsäuren. Der Gehalt an Glycerin ergab sich zu 5,33 %, von flüchtigen Fettsäuren konnten nur Spuren von Baldrian- und Buttersäure erkannt werden. Die bei 40 bis 50° getrocknete Natronseife wurde nunmehr durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die abgeschiedenen freien Fettsäuren alsdann mit Bleioxyd verseift. Durch Extrahiren mit Aether wurde der Seife das Bleisalz der Oelsäure entzogen. Dieselbe wurde durch die Elementaranalyse der freien Säure und ihres Silbersalzes sowie die Hübl'sche Jodzahl als solche erkannt. Um weitere Fettsäuren zu isoliren, wurden die aus dem Gemisch von Bleisalz der Fettsäuren und Bleioxyd abgeschiedenen Säuren nach der Heintz'schen Methode in 97 %ig. Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Magnesiumacetatlösung fractionirt gefällt. Sobald Magnesiumacetat keinen Niederschlag mehr hervorrief, wurde mit Baryumacetat und zuletzt mit Bleiacetat gefällt. Die Niederschläge wurden mit Salzsäure zerlegt und lagen die Schmelzpunkte der einzelnen Fällungen innerhalb 43—59,5°. Durch wiederholtes fractionirtes Fällen mit Magnesiumacetat konnte aus diesen Antheilen das Salz einer bei 62° schmelzenden Säure erhalten werden, die durch die Analyse sich als Palmitinsäure erwies.

Um weitere Aufklärung über die Natur des bei 68 bis 69° schmelzenden Wachses zu erhalten, wurde dasselbe nach der von A. Kossel u. K. Obermüller empfohlenen Methode verseift. Zu diesem Zwecke wurde das in absolutem Alkohol gelöste Wachs mit kleinen Stücken von Natriummetall versetzt. Die hierbei sich ausscheidende Natronseife der Fettsäuren konnte durch Absaugen und Auswaschen mit Aether von den unverseifbaren Fettalkoholen vollständig befreit werden. Durch Zersetzen der Natronseife mit Salzsäure wurde eine Fettsäure vom Schmelzpunkt 61°

erhalten, der durch wiederholtes Umkrystallisiren der Säure bis auf 78,2 erhöht werden konnte. Schmelzpunkt und Elementaranalysen führten zu der Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$. Was nun die unverseifbaren Bestandtheile betrifft, die der vorerwähnten Natronseife durch Aether entzogen waren, so wurden diese zunächst durch wiederholtes Auskochen mit Natronlauge von den anhängenden Fettsäuren befreit. Es resultirte so ein bei 59° schmelzender Körper, dessen qualitative Analyse neben den Fettalkoholen der Reihe $C_nH_{2n}+O_2$ auch Cholesterin erkennen liess. Dasselbe war nur in sehr geringer Menge vorhanden, wurde durch wiederholte Extraction mit Aetheralkohol (1 : 3) von den anderen Alkoholen getrennt und durch verschiedene characteristische Reactionen als solches erkannt. Der nach der Extraction mit Aetheralkohol zurückbleibende Antheil der unverseifbaren Bestandtheile schmolz bei 71°, durch wiederholtes Umkrystallisiren erhöhte sich sein Schmelzpunkt auf 83,5°. Es lag, wie durch die Elementaranalyse bestätigt werden konnte, hier Myricylalkohol vor.

Hatte die Extraction der Pollenkörner mit Petroläther ein Fett und ein Wachs gegeben, so konnte doch durch weiteres Behandeln mit Aether diesem mit Petroläther erschöpften Pollen ein zweites Fett entzogen werden. Dasselbe entwickelte beim Kochen mit Natronlauge ammoniakalische, nach Trimethylamin riechende Dämpfe, mit Soda und Salpeter zusammengeschmolzen lieferte es eine phosphorsäurehaltige Schmelze. Ebenso enthielt die Seifenmutterlauge Phosphorsäure neben Cholin. Alle diese Zersetzungsproducte deuteten auf Lecithin. Es wurde nun eine grössere Menge Fett mit 15 %iger Natronlauge verseift und die nach dem Erkalten auf der Lauge schwimmende Seife abgehoben, in heissem Wasser gelöst und mit Chlornatrium ausgesalzen. Die getrocknete Seife wurde dann durch Aether von den unverseifbaren Bestandtheilen befreit. Um aus der Seifenmutterlauge das Cholin zu gewinnen, wurde dieselbe mit Salzsäure genau neutralisirt, filtrirt, zur Sirupconsistenz eingedunstet und mit Alkohol ausgekocht. Aus dieser alkoholischen Lösung des salzsauren Cholins wurde mit Platinchlorid das Doppelsalz ausgefällt, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser durch die Analyse als solches erkannt wurde. Dass das Cholin nur als die Quelle des vorerwähnten Trimethylamins zu betrachten ist, wurde vom Verfasser dadurch bewiesen, dass er das Fett mit Barytwasser verseifte, nach dem Entfernen des Baryts durch Kohlensäure aus der mit Salzsäure eingedampften alkoholischen Lösung das Cholin als salzsaures Cholinquecksilberchlorid ausfällte und nunmehr beim Erwärmen der Mutterlauge mit Natronhydrat kein Trimethylamin mehr erhielt. Diese Versuche sprachen also für die Anwesenheit von Cholin resp. von Lecithin und erübrigte es nur noch, die in der Natronseife enthaltenen Fettsäuren zu erforschen. Zu diesem Zwecke wurden dieselben aus der Natronlauge abgeschieden, von der Oelsäure in Form ihres Bleisalzes befreit und die nunmehr zurückbleibenden Fettsäuren durch fractionirte Fällung mit Mag-

nesiumacetat getrennt. Ausser einer geringen Menge von Cerotinsäure konnte nur Palmitinsäure nachgewiesen werden, die durch den Schmelzpunct (62°) und die Analyse als solche erkannt wurde.

Zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Bestandtheile des Fettes benutzte Verfasser das durch Extraction mit Petroläther und Aether aus demselben Pollen dargestellte Fett. Dasselbe wurde mit alkoholischer Natronlauge verseift; die getrocknete Seife mit Aether erschöpft und die darin gelösten Bestandtheile durch Kochen mit Natronlauge von etwa mitgelösten Seifen befreit, ergab schliesslich die Menge der unverseifbaren Bestandtheile. Zur Glycerinbestimmung diente die Mutterlauge von der Verseifung. Die festen Fettsäuren wurden in der oben angegebenen Weise von der Oelsäure getrennt. Das Fett enthielt 5,24 % Glycerin, 6,16 % Alkohol, 67,95 % Oelsäure, 19,90 % feste Fettsäuren und nur Spuren von flüchtigen Fettsäuren. Um den Gehalt an Lecithin zu ermitteln, wurde die Menge des Phosphors im Aether- und Alkoholextract bestimmt. Zunächst wurden von dem Pollen 80—100 Aetherauszüge gemacht und das hierbei sich ergebende Fett mit einem Gemisch von Natriumcarbonat und Kalinitrat geschmolzen. Die Schmelze wurde nunmehr in Salpetersäure gelöst und die Phosphorsäure zuerst mit molybdänsaurem Ammon, dann mit Magnesiamixtur ausgefällt. Die Menge des Magnesiumpyrophosphates mit dem Factor 7,2703 multiplicirt ergab die Menge des Lecithins, im Mittel betrug das dem Pollen mit Aether entzogene Lecithin 0,387 %. Da nun durch Aether nicht alles Lecithin in Lösung geht, so wurde erst der Pollen mit Aether und dann mit absolutem Alkohol im Soxhlet'schen Apparate extrahirt. Die vereinigten Alkohol- und Aetherrückstände wurden alsdann mit Soda- und Salpetermischung geschmolzen und in der Schmelze die Phosphorsäure, wie oben angegeben, bestimmt. Der Procentgehalt des Lecithins betrug für den Pollen ausgerechnet 0,895, für das Fett 8,49 %.

Von den Kohlehydraten konnte Verfasser Rohrzucker und Stärke, welche beide schon von A. von Planta in den Pinuspollen aufgefunden waren, nachweisen, andrerseits aber die Abwesenheit von Glykose constatiren. Der durch 90 %ig. Alkohol den Pollen entzogene Zucker wurde mit ½ Normalsalzsäure invertirt und die entstandene Glykose mit Fehling'scher Lösung sowie mittelst Polarisation quantitativ bestimmt. Der Pollen ergab im Mittel 12,75 % Rohrzucker.

Zur Bestimmung der Stärke wurde der Pollen mit ca. 30 Theilen einer 4 %igen alkoholischen Kalilauge in einem Autoklaven 1 bis 2 Tage bei 100° erwärmt, hierauf filtrirt und so lange mit Alkohol nachgewaschen, bis dieser nicht mehr alkalisch ablief. Der Rückstand wurde noch mit kaltem Wasser erschöpft, dann mit ½ Normalsalzsäure invertirt und schliesslich aus der Glykose, die mit Fehling'scher Lösung titrirt wurde, das Amylum berechnet. Die Analysen ergaben im Mittel 7,4 % Amylum.

Zur summarischen Bestimmung der Kohlehydrate wurde der

Pollen direct mit ⅛ Normalsalzsäure gekocht und dann mit Fehling'scher Lösung titrirt. Es führte diese Bestimmung zu 33,1 % Glykose; Rohrzucker und Amylum aber auf Glycose berechnet, betrugen 21,40 %, mithin sind 11,7 % Glykose vorhanden, die bei der Inversion mit Salzsäure aus anderen Körpern als Rohrzucker und Stärke entstanden sein müssen.

Der Cellulosegehalt wurde nach dem Verfahren Fr. Schulze's (Chem. Centralblatt 1857 p. 321) ermittelt und ergab der Pollen im Mittel 19,06 %. Zur Bestimmung des Pflanzenschleims wurde der Wasserauszug (1 : 10) mit 2 Volumtheilen absoluten Alkohols versetzt. Hierbei fiel neben dem Pflanzenschleim auch das Eiweiss aus. Der bei 110° getrocknete Niederschlag diente nun zu Stickstoffbestimmungen; durch Multiplication des gefundenen Stickstoffs mit dem Factor 6,25 liess sich die Eiweissmenge berechnen. Die so ermittelte Eiweissmenge von dem Gewichte des bei 110° getrockneten Niederschlages abgezogen, gab das Gewicht des Pflanzenschleims, im Mittel 0,195 %. Zur Isolirung der in dem Pollen enthaltenen Pflanzensäuren wurde der wässerige Auszug mit neutralem Bleiacetat versetzt, der Niederschlag nach 24 Stunden filtrirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die so erhaltene saure Lösung gab auf Zusatz von essigsaurem Kali und Alkohol eine Ausscheidung von saurem weinsauren Kali. Dasselbe wurde nunmehr in Wasser gelöst, mit Bleiacetat versetzt, der Bleiniederschlag zerlegt, die wässerige Lösung eingedampft und die Weinsäure mit Aetheralkohol aufgenommen. Nach dem Abscheiden der Weinsäure durch Kaliacetat, wurde die noch vorhandene Aepfelsäure (durch Vorprüfung erkannt) abermals mit Bleiacetat gefällt. Der Bleiniederschlag wurde als äpfelsaures Blei nachgewiesen. Für den summarischen Stickstoff der stickstoffhaltigen Bestandtheile fand Verfasser nach der Kjeldahl'schen Methode im Mittel 2,54 %.

Der zur Untersuchung der Eiweisskörper benutzte Pollen wurde nach dem Erschöpfen mit Petroläther bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet und der zu den verschiedenen Bestimmungen dienende Auszug von der von Dragendorff empfohlenen Concentration (10 cc des Lösungsmittels auf 1 g Substanz) dargestellt. Leguminartige Substanzen konnten nicht nachgewiesen werden, Globuline waren jedoch sowohl im einfachen Wasserauszuge, als auch in einem solchen mit 10 % Kochsalzlösung nachweisbar. Ein mit starker Salzsäure bereiteter Auszug trübte sich nach dem Verdünnen mit Wasser, beim Stehen schied sich ein stark phosphorhaltiger Niederschlag ab, was die Gegenwart von Nucleïnen anzeigte. Ein mit heissem Wasser dargestellter Auszug wurde durch Bleiessig von den Eiweisskörpern befreit und gab nach dem Entfernen des Bleis und Einengen mit Phosphorwolframsäure einen Niederschlag. Derselbe mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und noch feucht mit Barythydrat verrieben, gab nach dem Abscheiden des Baryts die Biuretreaction. Diese Reaction deutete auf Pepton; da jedoch auch Albumosen

derartig reagiren, so mussten, um jedem Einwande zu entgehen, diese entfernt werden, was nach Kühne's Vorschrift durch Aussalzen mit gepulvertem Ammoniumsulfat geschah. Auch nach Entfernung dieser Körper konnte Pepton noch nachgewiesen werden.

Zur Bestimmung der Albumine bewährte sich nachfolgende Methode: Der Pollen wurde dreimal mit der 10fachen Menge Wasser je 3—4 Stunden macerirt und schliesslich filtrirt. Das Filtrat wurde nun mit dem halben Volumen einer gesättigten Kochsalzlösung und mit einem Ueberschuss der Tanninlöung versetzt. In dem gut abgestandenen Niederschlage wurde alsdann nach der Kjeldahl'schen Methode der Stickstoff bestimmt (im Mittel 0,258 % N = 1,61 % Eiweiss. Der nach dem Maceriren und Filtriren erhaltene Pollenrückstand diente ebenfalls zur Stickstoffbestimmung (im Mittel 1,49 % N).

Der Stickstoffgehalt im Tanninniederschlag mit 6,25 multiplicirt gab die durch Wasser gelöste Eiweissmenge. Die durch Wasser gelösten, durch Tannin jedoch nicht gefällten Stickstoffsubstanzen ergaben sich durch Subtraction des im Rückstande und im Tanninniederschlage gefundenen Stickstoffs vom Gesammtstickstoff 2,54 % — (0,258 + 1,49 %) = 0,79 % N.

Wurde der Pollen nach vorhergegangener Extraction mit Thymolwasser mit verdünnter Salzsäure und hierauf mit verdünnter Natronlauge behandelt, so konnten 1,595 % Eiweisskörper durch genannte Lösungsmittel gelöst und mittelst Tannin ausgefällt werden. Nach diesen Extractionen enthält der Pollen noch 0,681 % der ursprünglichen Substanz Stickstoff, während der Stickstoff der durch diese Lösungsmittel gelösten und durch Tannin nicht fällbaren Substanzen etwa die Hälfte des Gesammtstickstoffs, nämlich 1,34 % beträgt. (0,258 % N im wässrigen Extract, 0,255 % N in den Salzsäure- und Natronlaugeauszügen, 0,681 % N in dem rückständigen Pollen, Gesammtstickstoff 2,54 % mithin der Stickstoff der durch Tannin nicht gefällten, durch obige Lösungsmittel gelösten Substanzen 2,54 % — (0,258 % + 0,255 % + 0,681 %) = 1,34 % N.

Die Anwesenheit des Nukleïns liess auch diejenige seiner Zersetzungsproducte, der N-reichen Pflanzenbasen vermuthen (Hypoxanthin, Xanthin, Guanin, Adenin). Um diese amidischen Körper zu isoliren, schlug Verfasser das Kossel'sche Verfahren ein, wonach der vorher schon mit Petroläther erschöpfte Pollen mit einer 2 %igen Schwefelsäure im Kolben am Rückflusskühler 12 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt wird. Aus dem Filtrat entfernt man mit Barythydrat die Schwefelsäure, den Baryt mit Kohlensäure, fällt dann mittelst Bleiessig Pflanzenschleim und Eiweissstoffe aus und beseitigt das in Lösung gegangene Blei durch Schwefelwasserstoff. Die nunmehr auf $^1/_5$ ihres Volumens eingeengte Flüssigkeit mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt, hatte nach 24 Stunden einen Niederschlag abgeschieden, der nach dem Filtriren und Auswaschen mit ammoniakhaltigem Wasser nach der Neubauer'schen

Methode mit Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. unter Zusatz von etwas Harnstoff auf dem Wasserbade ausgezogen wurde. Die heiss filtrirte Lösung blieb nach Zusatz von Silbernitrat 12 Stunden lang an einem kühlen Orte stehen. Der entstandene krystallinische Niederschlag wurde alsdann gesammelt, das im Filtrat gebliebene Xanthinsilbernitrat durch Ammoniak als Xanthinsilber abgeschieden und bei 100° getrocknet. Es ergaben sich 0,015 % Xanthin. Der aus salpetersauren Silberverbindungen der Basen bestehende krystallinische Niederschlag wurde mit schwacher Ammoniakflüssigkeit auf dem Wasserbade digerirt und unter Zusatz von wenig Silbernitrat erkalten gelassen. Die nach dem Erkalten krystallinisch abgesetzte Silberverbindung wurde in Wasser suspendirt und das Silber mit einer stark verdünnten Schwefelammoniumlösung bei Wasserbadtemperatur abgeschieden. Das völlig farblose Filtrat schied, nachdem es mit Ammoniak schwach übersättigt, beim Erwärmen auf dem Wasserbade das Guanin aus. Da jedoch beim Zersetzen der oben erwähnten Silberverbindung mit Schwefelammonium ein Theil des Guanins in den Silberniederschlag überging, so wurde dieser mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und aus dieser Lösung das Guanin mit schwachem Ammoniak in der Wärme zur Abscheidung gebracht. Die Gesammtmenge des Guanins betrug 0,021 %. Das von Guanin befreite ammoniakalische Filtrat diente nun ferner zur Bestimmung des Hypoxanthins. Zu diesem Zwecke wurde das Filtrat eingedunstet, der Rückstand in Wasser aufgenommen, diese Lösung abermals eingedunstet; bei 110° getrocknet und gewogen. Es ergaben sich 0,085 % Hypoxanthin. In diesem als Hypoxanthin gewogenen Rückstande konnte Adenin nicht nachgewiesen werden, wohl aber ergab die durch salpetersaures Silber von den Stickstoffbasen befreite Flüssigkeit mit Quecksilberoxydnitrat einen Niederschlag, der nach dem Abspalten des Quecksilbers aus der Wasserlösung theils amorph theils krystallinisch sich absetzte und in dem Verfasser eine stickstoffreiche Verbindung, das Vernin, vermuthet.

Ueber eine *Krankheitserscheinung der Fichtentriebe,* veranlasst durch einen neuen Parasiten, Septoria parasitica, berichtete Hartig [1]).

Ueber *französischen Terpenthin und seine Gewinnung* berichtete Adrian [2]). Danach erscheint das Verfahren der Klärung an der Sonne jetzt vollständig aufgegeben zu sein und sog. Térébenthine de Bordeaux au soleil kaum noch zu existiren. Der Terpenthin des Handels ist vielmehr sämmtlich Kesselterpenthin (Térébenthine à chaudière), d. h. durch Erhitzen im Kessel und Entfernung der oben schwimmenden und zu Boden sinkenden Verunreinigungen gereinigter Rohterpenthin.

Eine zur *Bestimmung von Terpenthin in Farben und Firnissen*

1) Bot. Centralbl. 1891, XLV. 137; siehe auch Repert. der Pharm. 1891, 69. 2) Journ. de Pharm. et de Ch. 1891, Suppl. Sept. 1, S. XIX. Pharm. Ztg. 1891, 712.

von H. J. Phillips[1]) angegebene und durch Zeichnung veranschaulichte Methode ist sehr geeignet, weil sie den Rückstand von Leinöl, Gummi und Farbstoffen in einem zur ferneren Untersuchung tauglichen Zustand übermittelt. Destillirt man Farben oder Firnisse an der Luft, so giebt der Terpenthin, infolge der Verluste durch Oxydationsproducte, ein zu niedriges Resultat und der aus Leinsamenöl und anderen Stoffen bestehende Rückstand ist infolge von Linoxynbildung für eine weitere Untersuchung untauglich geworden. Man nimmt daher am geeignetsten die Destillation in einem Leuchtgasstrome vor, entfernt aber vor der actuellen Destillation alle Luft aus dem Destillationskolben und dem Aufnahmekolben. Die zur völligen Abdestillation des Terpenthins nöthige Temperatur liegt bei 220° C. Der Rückstand ist frei von Oxydationsproducten.

Zur *Kenntniss des Lärchenterpenthins* lieferte G. Valenta[2]) einen Beitrag. Aus dem völlig klaren, grünlich-gelben Lärchenterpenthin erhielt der Verfasser durch Destillation mittels überhitztem Wasserdampf ca. 15 % ätherischen Oeles von schwach gelblicher Farbe und hohem Lichtbrechungsvermögen. Dasselbe wurde der fractionirten Destillation unterworfen, und zwar ging die Hauptmenge bei 158° C. über. Dieser Antheil war wasserhell, färbte sich aber bei längerem Stehen im Lichte gelblich und drehte die Polarisationsebene nach links (D = 27°). Das spec. Gewicht desselben war 0,8604 bei 15° C. und die Hübl'sche Jodzahl = 201. Die zweite Fraction scheint ein Gemenge von mehreren Terpenthinölen zu sein. — Der gekochte Terpenthin bildete nach dem Auswaschen und Trocknen ein sprödes, geruch- und geschmackloses Harz von brauner Farbe, aus welchem der Verfasser eine der Abietinsäure sehr ähnliche Harzsäure isolirte. Dieselbe wurde in gut ausgebildeten Krystallen erhalten, umgeben von einer amorphen Masse, deren Identität noch näher bestimmt werden soll.

Destillation von Colophonium im Vakuum; von C. A. Bischoff und O. Nastvogel[3]). Von 24,3 g Colophonium wurden 19,8 g Destillat erhalten, 3,1 g gasförmige Zersetzungsproducte und 1,4 g in Alkohol unlöslicher Rückstand. Der Hauptantheil ging zwischen 248 bis 250° über, wurde noch zehnmal rectificirt und gab dann bei der Analyse der Formel $C_{40}H_{58}O_3$ entsprechende Zahlen. Diese Substanz erstarrt nach kurzer Zeit zu einem spröden farblosen mikrokrystallinischen Körper, welcher in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Es ist Isosylvinsäureanhydrid. Durch Behandeln mit Alkali in Lösung gebracht und durch Essigsäure wieder ausgefällt, erhält man eine Säure der Formel $C_{20}H_{30}O_2$, welche mit der Sylvinsäure isomer ist und deshalb von den Verfassern als Isosylvinsäure bezeichnet wird. Die relativ grössten Mengen, welche ausser dem Isosylvinsäureanhydrid er-

1) The Chemical News 1891, 275. 2) Centralorgan f. Waarenk. u. Technologie 1891, 141. 3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1890, 1919.

halten worden waren, wurden zwischen 216 bis 218° aufgefangen. Diese Fraction besteht hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen der Formel $C_{10}H_{16}$. Der hohe Siedepunkt 216 bis 218° aus dem Vakuum lässt darauf schliessen, dass ein Diterpen $C_{20}H_{32}$ vorliegt.

Connaraceae.

Rourea oblongifolia Hook. et Arn. var. floribunda, welche sich in Südmexiko, Veracruz u. s. w. findet, wird unter den neuen Drogen des mexikanischen Pharmakopöesupplements, von welchem Maisch[1]) einen Auszug giebt, aufgeführt. Man benutzt die Wurzel und Samen. Die Wurzel ist hin- und hergebogen, wenig verzweigt, durch vollständige oder unterbrochene Runzeln geringelt, braun, Bast und Mark röthlich, letzteres compact, auf dem Durchschnitte porös, von eigenthümlichem Geruche und etwas adstringirendem Geschmacke. Guzman hat darin Harze und gelben Farbstoff gefunden. Die Droge dient besonders zum Hellbraunfärben. Die Samen haben eine braune, glänzende, brüchige Schaale, die an der Basis mit einem gelben, fleischigen Arillus versehen ist, die öligen Cotyledonen sind an der Oberfläche concav, am Rücken convex. Sie dienen gegen Scabies und andere Hautkrankheiten, auch zum Vergiften der Präriewölfe (Coyote). Man giebt an, dass Hunde, welche die Knochen von Vögeln geniessen, die von diesen Samen gefressen haben, daran zu Grunde gehen.

Convolvulaceae.

Ipomoea Purga Hayne. Ueber den *Harzgehalt der Jalape* berichtet Th. Waage[2]). Derselbe hat bei wiederholter Darstellung von Jalapenharz eine durchschnittliche Ausbeute von 12 % erhalten und glaubt auf Grund einer Reihe von Harzbestimmungen und gestützt auf die Angaben mehrerer Grossdrogenfirmen behaupten zu können, dass eine Jalape mit mindestens 10 % Harz auch heute noch am Markte ist, so dass also die Anforderung der neuen deutschen Pharmakopöe, welche nur 7 % Harz verlangt, mindestens zu niedrig gestellt ist.

In drei Mustern *käuflichen Jalapenpulvers* fand van Ledden-Hulsebosch[3]) den Harzgehalt zu 7,0; 8,4 und 9,6 %.

Cruciferae.

Untersuchungen über die Localisation der wirksamen Principien in den Cruciferensamen führten L. Guignard[4]) zu folgenden Ergebnissen: 1. Die Localisation der Myrosinzellen entspricht derjenigen, welche man in anderen vegetativen Organen, vorzugsweise den Blättern, gefunden hat. 2. In der Mehrzahl der Fälle ist das Ferment und das Glykosid in dem Embryo enthalten. In einigen Fällen ist das Ferment im Samenintegument localisirt, während das Glykosid nur im Embryo vorhanden ist. 3. Der

1) Americ. Journ. of Pharm. 1891, 1; durch Pharm. Ztg. 1891, 174.
2) Ber. d. d. pharm. Ges. 1891, 87. 3) durch Apoth.-Ztg. 1891, 215.
4) L'Union pharmac. 1891, 112; auch Compt. rend. 1891, T. 111, 920.

Reichthum der Samen an beiden Stoffen variirt nach den Arten. 4. Das Myrosin ist stets in viel grösserer Menge vorhanden als nothwendig ist, um das Glykosid zu zerlegen. — Uebrigens ist nach Guignard das Myrosin nicht auf die Familie der Cruciferen beschränkt.

Sinapis. Zur *Untersuchung des Senfmehls* benutzt Crouzel[1]) die Bestimmung des ätherischen Senföles, welches aus der Einwirkung des Myrosins auf das myronsaure Kalium bei Gegenwart von Wasser resultirt. Man befreit zuerst das Mehl durch Pressung oder durch Aether vom Oele, worauf man das Mehl mit kaltem Wasser in genügender Menge anrührt und dann 24 Stunden lang in einem geschlossenen Gefässe stehen lässt, um dem ätherischen Oele hinreichend Zeit zur Entstehung zu gewähren; das ätherische Oel wird entweder durch Destillation oder durch Behandlung mit Aether isolirt, welch letzterer das ätherische Oel sehr leicht auflöst; beim freiwilligen Verdampfen bleibt das ätherische Oel als Rückstand. 100 g Senfmehl enthalten gewöhnlich 0,3 g ätherischen Oeles.

Cucurbitaceae.

Bryonia alba L. Das wirksamePrincip besteht aus dem krystallinischen Glykosid, dem Bryonin oder Bryonicin, löslich in Wasser und mit Säuren zerlegbar in Bryoretin, Hydrobryoretin und Glykose. Das Bryonin tödtet nach Mittheilungen von Blanc einen Hasen in einer Gabe von 1,5 g und einen Hund in einer Dosis von 2 g in 24 Stunden. Die Wurzel ist reich an Stärkemehl und würde nach Entfernung des scharfen und giftigen Saftes ein ausgezeichnetes Nahrungsmittel darstellen. Der frische Saft ist ausserordentlich scharf und giftig und bewirkt, auf die Haut gebracht, Pusteln; innerlich gegeben, wirkt er stark abführend und führt in grösseren Gaben unter choleraartigen Erscheinungen den Tod herbei. Medicinisch kann die Bryonia in allen den Fällen angewendet werden, in welchen man Koloquinten oder Kroton geben würde. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Bryonia in hohem Grade die Eigenschaften der Ipecacuanha besitzt. — Das Pulver der Wurzel wird in Dosen zu 0,25 g bis 2 g gegeben, auch das Dekokt der Wurzel (20 bis 25 zu 300, abgedampft auf 150) findet Anwendung. Das Bryonin wird in Pillen zu 1, 2, 3 g pro die gegeben, seine Wirkung ist aber noch wenig erforscht[2]).

Mankowsky[3]) behandelte in ausführlicher Weise die Geschichte dieser Droge und besprach die *Darstellungsmethoden der wirksamen Stoffe.* Aus dem mit Wasser aufgenommenen alkoholischen Wurzelextract stellte derselbe durch Fällen mit Bleiessig das *Bryonin* dar, welches sich entgegen der bisherigen Anschauung

1) L'Union pharmac. durch Pharm. Post 1891, 160. 2) Revue de hérapeut. Medico-Chirurgicale 1891, No. 45, 411. 3) Histor. Studien aus em pharm. Inst. d. kais. Univ. Dorpat 1890.

für Hunde, Frösche und Katzen als ungiftig erwies. Entfernt man aus der vom Bryonin befreiten Extractlösung das Blei durch Zusatz von Natriumsulfat, so kann man aus dem Filtrat mittels Tannin das giftige *Bryonidin* niederschlagen. Dasselbe wirkt auf das Centralnervensystem der obengenannten Thiere lähmend. Nach Verfassers Angaben ist die Bryonia im April völlig unwirksam, da sie in diesem Monate gar keine oder nur Spuren Bryonidin enthält.

Cucumis sativus L. Von allen Vegetabilien und Fruchtsäften, welche Thompson [1]) untersuchte, liess sich der Gurkensaft am längsten unter Zuhülfenahme von Borsäure, Salicylsäure oder Alkohol conserviren. Der Verfasser macht bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam, dass der Gurkensaft in früheren Zeiten als ein werthvolles Arzneimittel namentlich bei Hautleiden sehr geschätzt war.

Dipterocarpaceae.

Doonia ceylanica. Das von dieser Pflanze abstammende *Harz* bildet nach Ed. Valenta [2]) nuss- bis faustgrosse Stücke von flachgedrückter Form, meist schwach gelblich gefärbt, klar und durchsichtig bis durchscheinend. Der Geruch des Harzes ist ein sehr schwacher, angenehmer und tritt beim Reiben oder Erwärmen deutlich hervor. Es ist ohne Geschmack. Doonia ceylanica, ist ein in der Centralprovinz von Ceylon bis zu einer Höhe von 1300 m fortkommender Baum. Durch successive Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln konnte Verfasser das bis jetzt noch nicht untersuchte Harz in drei verschiedene trennen, von denen das α-Harz den Character eines sauren Harzes zeigt, während β- und γ-Harz indifferent sind.

Ericaceae.

Nach den bisherigen Untersuchungen von Plugge ist *Andromedotoxin* in folgenden *Ericaceen* vorhanden: in Andromeda polifolia, japonica und Catesbaei, Cassandra calyculata, Pieris formosa und ovalifolia, Azalea indica, Rhododendron ponticum, chrysanthum, hybridum, maximum, grande, Falkoneri, barbatum, fulgens, cinnabarinum und punicum, Kalmia latifolia und angustifolia, sowie in Monotropa uniflora; dagegen findet sich das Gift nicht in Rhododendron hirsutum, sowie in keiner Species von Arbutus, Arctostaphylos, Clethra, Gaultheria, Ledum, Erica, Chimaphila und Pyrola. — Rhododendron ponticum steht offenbar in Beziehung zu den bekannten Vergiftungen durch Honig von Trapezunt und würden entsprechende Untersuchungen dieses Honigs behufs Feststellung dieser Thatsache sehr am Platze sein. Plugge hat mittlerweile mit Tinkelenberg [3]) den Beweis der Giftigkeit des Honigs von

---

1) Americ. Journ. of Pharm. 1891, 268. 2) Monatsh. f. Chemie 1891, 12, 98. 3) Nederl. Tijdschr. voor Ph. 1891, 308 u. 323; durch Pharm. Ztg. 1891, 810.

Rhododendron der Gewächshäuser geführt. Es gelang Tinkelenberg, mittelst sehr fein ausgezogener Glasröhrchen ungefähr 1,0 g eines vollkommen farblosen und durchsichtigen Honigs zu gewinnen, dessen wässrige Lösung bei subkutaner Injection Fische unter den characteristischen Erscheinungen der Andromedotoxinvergiftung vergiftete. Nach den dazu nöthigen Dosen muss dieser Honig 0,05—0,1 % Andromedotoxin enthalten. Ferner gelang es aus dem mit Wasser verdünnten Honig durch Behandlung mit neutralem und basischem Bleiacetat, Entbleien und Ausschütteln mit Chloroform eine Substanz zu erhalten, die beim Eindampfen mit verdünnten Mineralsäuren die für Antromedotoxin characteristische rothe Färbung gab. Von Interesse ist es auch, dass Plugge in Kalmia latifolia Andromedotoxin gefunden hat, da auch diese Ericacee Bienenhonig giftige Eigenschaften ertheilen kann.

Arctostaphylos glauca Lindl. Die *Blätter* dieses in Kalifornien einheimischen Strauches sind rundlich oval, am Grunde herzförmig. Dieselben wirken beim Kauen speichelerregend und scharf adstringirend. Das aus denselben dargestellte Fluidextract wird in Dosen von 1,3 bis 4 cc als Adstringens bei Erkrankungen der Blase, Harnröhre etc. angewendet [1]).

Gaultheria fragrantissima Wall., eine ostindische Species, enthält nach Untersuchungen von P. C. Plugge [2]) *Methylsalicylsäure* in grösserer Menge, also dasselbe Princip wie das amerikanische Wintergrün.

Gaultheria procumbens L. Ueber Wintergrünöl, seine Eigenschaften und Verfälschungen siehe unter äther. Oele.

Vaccinium Myrtillus. Neuerdings sind von Winternitz sowie von P. K. Pel [3]) die Heidelbeeren bei Leukoplakien im Munde warm empfohlen worden. Man verwendet sie zu 3 Mal täglich in Ausspülungen, wobei man sich einer Abkochung von 200 g Fructus Myrtilli, mit 1500 g Wasser zu 750 g ein gekocht, bedient. Die schmerzstillende Wirkung soll dabei fast augenblicklich eintreten. Pel spricht sich dahin aus, dass der Farbstoff der Heidelbeeren ähnlich wie das Methylenblau und ähnliche Farbstoffe local anästhesirend wirkt, und dass wir es mit der „modernen Tinctionstherapie" unter Benutzung eines alten, in Pflanzen erzeugten Farbstoffes zu thun haben.

Oxydendron arboreum DC. In den VereinigtenStaaten werden die Blätter als Tonicum und Diureticum arzneilich verwendet. Die Stammpflanze ist ein Waldbaum von 15 bis 40 Fuss Höhe. Die Blätter sind trockenhäutig, oblong oder lanzettförmig, 4 bis 6 Zoll lang, zugespitzt, gesägt, glatt, blaugrün bereift netzaderig, kurz gestielt. Die Heimath des Baumes ist Pennsylvania, Ohio und das Alleghanygebiet in Florida. Die Dosis des Fluidextractes beträgt 2—8 cc [4]).

---

1) durch Repert. d. Pharm. 1891, 124. 2) Nederl. Tijdschr. voor Ph. 1891, 308. 3) Nederl. med. Weekbl. 1891, 509; durch Pharm. Ztg. 1891, 809. 4) durch Repert. d. Pharm. 1892, 13.

Erythroxylaceae.

Erythroxylon Coca Lam. Ueber die *unter dem Namen Erythroxylon Coca in Niederländisch-Indien kultivirten Gewächse* berichtete W. Burck[1]). Derselbe erörtert die Frage, welche Pflanze die Cocablätter des Handels liefert, und bezweifelt, dass die Blätter von E. Coca Lamarck, welche allgemein als Stammpflanze genannt wird, jemals auf den europäischen Markt gelangt sind, denn diese Pflanze wird nicht in Niederländisch-Indien, auch nicht in Britisch-Indien kultivirt. Verfasser unterscheidet vier Formen: I. Die echte E. Coca Lamarck, zuerst durch Lamarck beschrieben, mit dunkelgrünen, elliptischen, spitzen Blättern, wurde durch Joseph do Jussieu und durch Mathews in Peru gesammelt. Diese Pflanze scheint aber nicht vielfältig in Peru vorzukommen, da alle Abbildungen von den später in Peru und Bolivia gesammelten Mutterpflanzen der Cocablätter sehr bedeutend von der Lamarck'schen Pflanze abweichen und auch die im Handel vorkommenden Cocablätter nicht mit den dunkelgrünen, spitzen, ovalen Blättern der Lamarck'schen Art übereinstimmen. In Java wurde diese Pflanze nicht eingeführt und wahrscheinlich nicht in Britisch-Indien, Jamaica, Trinidad, Australien u. s. w. II. Eine zweite Art ist heimisch in Neu-Granada und wird von Dyer für eine Varietät des Erythroxylon Coca gehalten. Er nennt sie E. Coca var. Novogranatense. In Kew-Gardens wurden von dieser Varietät viele junge Pflanzen gezogen und an viele Correspondenten in verschiedenen Welttheilen gesandt. Nach Dyer wird in vielen britisch-indischen Colonieen nur diese Varietät cultivirt, auf Java ist sie aber nicht eingeführt. III. Die dritte Art wird allgemein auf Java cultivirt. Der botanische Garten empfing die Mutterpflanze im Jahre 1876 von der Firma Hermann Linden in Gent. Dyer ist der Meinung, dass sie eine „intermediate Form“ zwischen den beiden erstgenannten ist. Nach Verfasser darf sie nicht für eine Standortmodification gehalten werden, da sie, seit Jahren auf Java cultivirt, an verschiedenen Gegenden am Ufer des Meeres bis auf 500 Fuss oberhalb des Meeresspiegels ihren eigenen Character stets behält. Vorsichtshalber meint er sie für eine Varietät von demselben Werth wie die Varietät Novo-granatense halten zu müssen, bis eine nähere Untersuchung der Lamarck'schen Species mehr Licht verbreiten wird. Da diese Form im Jahre 1854 durch Spruce am Rio-Negro entdeckt wurde, nennt Verfasser sie E. Coca var. Spruceanum. Diese Varietät ist sehr characteristisch durch ihren Habitus und die zartgrüne Farbe ihrer Blätter und unterscheidet sich von der Varietät Novogranatense bedeutend durch die Form des Blattes, zumal der Spitze, und von der Lamarck'schen Pflanze ebensowohl durch die Grösse, die Form und die Farbe der Blätter, als durch den Habitus. Die Lamarck'sche Varietät ist ein 2 bis 5 Fuss hoher

1) Teysmannia 1890; durch Repert. der Pharm. 1891, 55.

Strauch, indess die Varietät Spruceanum 12 Fuss hoch werden kann, doch meistens bequemlichkeitshalber auf Manneshöhe beschnitten wird. IV. Die vierte Art unterscheidet sich in so vielen Hinsichten von Erythroxylon Coca Lamarck, dass Verfasser nicht ansteht, sie für eine neue Species zu halten. In Britisch-Indien scheint sie sehr allgemein cultivirt zu werden. Im botanischen Garten zu Buitenzorg wird sie auch gezogen. Der Alkaloidgehalt der Blätter ist sehr gering. Sie unterscheidet sich von den schon genannten Pflanzen durch ihren eigenthümlichen Habitus; die Blätter unterscheiden sich dadurch, dass sie grösser sind, durch die mehr elliptische Form, die lederartige Consistenz, die dunklere Farbe und zumal durch den eigenthümlichen hervortretenden Kamm auf dem Mittelnerv. Dieser Kamm, welcher für diese Species characteristisch ist, besteht aus einigen Reihen von collenchymatisch verdickten Zellen und ist analog mit den beiden Streifen, welche bei allen Cocablättern neben dem Mittelnerv in einem flachen Bogen verlaufen. Die genannten Kennzeichen stimmen mit den Eigenschaften der sogenannten Boliviablätter des Handels, von Squibb und anderen mitgetheilt, überein. Verfasser schlägt darum vor, diese Form E. Bolivianum zu nennen. Auf Java kommen nur die Arten III und IV vor. Der botanische Garten hat nur Samen von Erythroxylon Coca var. Spruceanum ausgegeben, Erythroxylon Bolivianum ist durch Pflanzer eingeführt, welche ihre Samen auf Ceylon oder in London einkauften. Wegen des grossen Unterschiedes im Alkaloïdgehalt ist es von grosser Wichtigkeit, diese beiden Arten von einander unterscheiden zu können. Die wichtigsten Kennzeichen dazu sind:

Erythroxylon Coca var. Spruceanum Brck.	E. Bolivianum Brck.
Blätter eiförmig, nach der Spitze deutlich schmäler werdend, an der oberen Seite ohne hervortretenden Kamm auf dem Mittelnerv.	Blätter breit elliptisch, nach der Spitze breit abgerundet, an der oberen Seite ein deutlich hervortretender Kamm, gerade auf dem Mittelnerv.
Blätter dünner als bei E. B., von oben hellgrün.	Blätter mehr oder weniger lederartig, von oben dunkelgrün.
Stark verzweigter und sehr blattreicher Strauch, 12 Fuss hoch.	Wenig verzweigtes Sträuchlein, $2^1/_2$ bis 3 Fuss hoch.
Blumen weiss.	Blumenblätter gelbgrün.
Alkaloïdgehalt von jungen Blättern (Greshoff) 2,21 %, (Zimmer und Co.) 2,10 %, von alten Blättern (Greshoff) 0,86 %.	Alkaloïdgehalt von jungen Blättern (von Romburgh) 0,55 %, von Blättern aus dem Handel: 0,016—0,34 % (Nevinny), 0,22 % (Howard), 0,25 % (Niemann).

Zum Schlusse macht Verfasser noch einige Bemerkungen über

die Cultur der Cocapflanze. Da die jungen Blätter den höchsten Alkaloïdgehalt haben, soll die Cocapflanze in derselben Weise als der Theestrauch behandelt werden. Die Blätter dürfen nicht an der Sonne getrocknet und nicht lange aufgehoben werden, da der Alkaloïdgehalt sich allmählich mindert. Die Lage des Bodens in Bezug auf das Niveau des Meeres scheint keinen Einfluss auf den Alkaloïdgehalt zu üben. Die Verpackung in Pulverform ist, wenn das Blatt auf seinen Cocaïngehalt verkauft wird, anzurathen, der geringeren Transportkosten wegen. Indem der Alkaloïdgehalt der auf Java cultivirten Pflanzen schon jetzt bedeutend grösser ist als der der Blätter aus dem Handel, wird man durch eine rationelle Cultur den Alkaloïdgehalt sehr wahrscheinlich noch bedeutend steigern können, z. B. durch sorgfältiges Bemisten und durch ungeschlechtliche Fortpflanzung von Individuen mit einem höheren Alkaloïdgehalt. Untersuchungen in dieser Hinsicht werden im botanischen Garten angestellt. Abbildungen der vier genannten Erythroxylonarten sind der Abhandlung zugefügt.

Die *Cocablätter* zeigen bekanntlich zu beiden Seiten der Mittelnerven je eine zarte, in schwacher Krümmung von der Basis gegen die Spitze ziehende Linie, welche als sogenannte *Falten* bezeichnet werden und von der Knospenlage herrühren sollen. J. Moeller[1]) stellte fest, dass in der Knospenlage jede Andeutung der Streifen fehlt und diese an den jüngsten Blättern bereits vorhanden sind, ohne einen Zusammenhang mit der Knospenfaltung erkennen zu lassen. Auf Querschnitten durch die Blattspreite erwiesen sich die Streifen als buckelartige Erhebungen des Schwammparenchyms, bedeckt von kleinzelliger Oberhaut. Das Parenchym ist chlorophyllreich und von dem benachbarten Gewebe durch die dichte Verbindung der gleichsinnig in der Längsrichtung des Blattes gestreckten Zellen verschieden. Die biologische Function dieser Falten, richtiger Streifen oder Leisten, bleibt noch zu erforschen.

Ueber den *Alkaloïdgehalt von auf Java gezogener Coca* hat M. Greshoff[2]) Untersuchungen angestellt in der Absicht, den Unterschied zwischen dem Alkaloïdgehalt von jungen und alten Cocablättern kennen zu lernen, und zur Beantwortung der Frage, ob auch in anderen Theilen der Cocapflanze Cocaïn vorkomme und wenn ja, in welcher Menge. Zur Bestimmung des Cocaïngehaltes wurden 50 g vorsichtig getrocknete und sehr fein pulverisirte Cocablätter mit 90 %ig. Alkohol während einiger Stunden auf dem Wasserbade bei etwa 80° C. infundirt. Nach Abkühlung wurde das Volum auf 500 cc gebracht und alsdann 300 cc (entsprechend 30 g des angewendeten Cocapulvers) abfiltrirt. Der Alkohol wurde abdestillirt und der Rückstand mit 30 g Wasser erwärmt. Nach Abkühlung wurde die wässerige Flüssigkeit abfiltrirt, das unlösliche Harz und Pflanzenwachs wiederholentlich mit warmem Wasser ausgeschüttelt und auf diese Weise ein

1) Pharm. Post 1891, 24, 683. 2) Verlag omtrent den staat van's Land Platentuin te Buitenzorg 1888; durch Repert. der Pharm. 1891, 54.

sämmtliches Filtrat von ungefähr 100 cc erhalten. Dieses Filtrat wurde durch Ausschütteln mit Aether gereinigt, das Alkaloïd alsdann durch Ammonflüssigkeit in Freiheit gesetzt und mit Aether vollkommen ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibende Rückstand wurde auf dem Wasserbade getrocknet und gleichzeitig ein kräftiger, mittels Chlorcalcium getrockneter Luftstrom durchgeführt, um die öligen, tabakartig riechenden Tropfen eines flüchtigen Cocaalkaloïds zu vertreiben. Das Alkaloïd blieb zurück als ein strohgelber Firniss und konnte durch Lösung in ein wenig schwefelsäurehaltigem Wasser und wiederholte Behandlung mit Aether und Ammonflüssigkeit gereinigt werden. Das auf diese Weise dargestellte Cocaalkaloïd ist nur wenig gefärbt, es zeigt jedoch keine Neigung zur Krystallisation. Die Gewichtsbestimmung des Cocaïns mittels der Mayer'schen Lösung geschah in 1 %iger Lösung in $^1/_{10}$ normaler Salzsäure. Verfasser giebt jedoch der directen Wägung des Alkaloïds den Vorzug. Verfasser fand in lufttrockenem Pulver von jungen Blättern (Aschengehalt 6,4 %, Wassergehalt 8,6 %) 2,03 %, 1,93 % und 2,10 % Alkaloïd und in lufttrockenem Pulver von alten Blättern (Aschengehalt 8,2 %, Wassergehalt 9,1 %) 0,77 %, 0,75 % und 0,83 % Alkaloïd, oder in frischen jungen Blättern durchschnittlich 0,57 %, in frischen alten Blättern 0,32 %, in absolut trockenen jungen Blättern 2,21 % und alten Blättern 0,86 %. Diese Zahlen beziehen sich nicht auf den Gehalt an krystallisirtem Cocaïn, wie es in der Heilkunde gebraucht wird; ausser dem Cocaïn tragen auch andere Ekgoninverbindungen, die sogenannten amorphen Cocabasen, zum obengenannten Gehalte bei. Die Blätter müssen langsam und vorsichtig getrocknet werden, wenn das Trocknen schnell in der starken Hitze der directen Sonnenstrahlen stattfindet, vermindert sich der Alkaloïdgehalt sehr bedeutend. Aus Greshoff's Untersuchungen erhellt mit grosser Gewissheit, dass der Alkaloïdgehalt der jungen Blätter bedeutend grösser ist als der der alten Blätter. Verfasser fand dies bei Pflanzen aus dem botanischen Garten zu Buitenzorg, wie bei Pflanzen der Anstalt Soekamadjoe. Der Alkaloïdgehalt der Cocafrüchtchen beträgt nach Verfassers Untersuchungen 0,09 %, der der Cocawurzelrinde 0,47 %. Ein baumartiges Erythroxylon aus Melbourne, im botanischen Garten gezogen, enthielt in den Blättern 0,15 % eines Alkaloïdes, welches durch seine anästhetische Wirkung seine Verwandtschaft mit Cocaïn erwies. Verfasser bestimmte wiederholentlich den Quercitringehalt der Cocablätter, der 6,38 % betragen kann. In alten Blättern ist der Quercitringehalt bedeutend höher als in jungen Blättern.

Ueber ein *neues Alkaloïd der javanischen Cocablätter* s. unter *Alkaloïde.*

Die *Cultur von Erythroxylon Bolivianum Brck.* ist im Garten zu Buitenzorg völlig aufgegeben. Man hat begonnen, bei der Cocakultur (E. Coca) den Einfluss der Beleuchtung, des Beschneidens und der Düngung auf den Cocaïngehalt zu studiren. Die jungen

Spitzenblätter enthalten weit mehr Cocaïn als die älteren; für erstere stellt sich nach Van Romburgh's [1]) Untersuchungen der Gehalt auf 2,3—2,4, für letztere auf 0,7—1,75 %. E. bolivianum liefert dagegen nur 0,55 % Cocaïn.

Euphorbiaceae.

Crozophora tinctoria A. Juss. (Hornsey Canon) [2]), aus welcher Pflanze ein blauer Farbstoff gewonnen wird, verursachte im Kew-Garden den Tod von 6 Personen.

Croton flavens L. var. balsamifera. Die Triebe dieser Euphorbiacee, welche in ihrer Heimath Venezuela gepulvert als *Insektenpulver* verwendet werden, fand H. Thoms [3]) gegen Schwaben, Fliegen und anderes Ungeziefer wirkungslos.

Mallotus philippinensis Müll. Arg. P. Siedler und Th. Waage [4]) wollen beweisen, dass eine wirklich reine Kamala einen *Aschengehalt* von 1,5 % nicht übersteigt, während Flückiger denselben zu 1,8 bis 2,7, Sandahl sogar bis zu 4 % gefunden hat. Die Reinigung des Rohmaterials geschieht entweder auf trockenem Wege durch besonders hergerichtete Siebe, oder auf nassem Wege durch Schlämmen mittels Wasser oder 15 bis 30 %iger Kochsalzlösung. Die Anwendung einer Salzlösung ist wegen ihrer Einwirkung auf den Drüseninhalt durchaus verwerflich. Bei dem Siebprocess werden mehrere Sorten verschiedenen Aschengehaltes gewonnen; die Menge derjenigen bis zu 6 % ist indessen äusserst gering. So lieferten z. B. 315 kg natureller Kamala 38 kg zu 6; 15,25 kg zu 8; 81,5 kg zu 10; 14 kg zu 13; 21,5 kg zu 15; 60 kg zu 25 % Asche; 84,5 kg werthlose Spreu. Auch der Schlämmprocess, durch welchen ausserdem die natürliche rothe Farbe der Kamala in ein Caputmortuumbraun verwandelt wird, liefert keine günstigen Resultate. Die Verfasser bestimmten den Aschengehalt in von sechs verschiedenen Grossdrogenfirmen bezogenen besten Sorten zu 5,2—6,6—6,8—7,5—7,8—8,1 %. Es geht hieraus hervor, dass eine Kamala, welche den Anforderungen der Pharmakopöe (nicht über 6 % Rückstand) entspricht, wohl zu erhalten, aber bei Weitem nicht in ausreichender Menge zu beschaffen ist. Diese Untersuchungen beweisen ferner, dass sich die Ansicht von Flückiger, wonach eine Kamala mit 3 oder doch über 5 % Aschengehalt als verfälscht zu betrachten sei, nicht aufrecht erhalten lässt. Die Verunreinigungen der Kamala sind eben als solche und nicht als Verfälschungen zu betrachten.

Auch die beste Waare *Kamala* giebt bei trockener Bearbeitung in den seltensten Fällen ein gereinigtes Product mit 6 % Asche, wie solches von dem neuen Arzneibuche verlangt wird. Ist nasse Behandlung nöthig, so geht die Farbe der Kamala beim Trocknen ins Braunrothe über. Da es sonach den Apothekern

1) durch Pharm. Ztg. 1891, 764. 2) Drugg. Circ. and chem. Gaz. 1891, 33. 3) durch Pharm. Ztg. 1891, 503. 4) Berichte d. pharm. Ges. 1891, 80.

meist unmöglich sein wird, ihren Bedarf in einer revisionsfähigen Waare anzuschaffen, so halten Gehe & Co.[1]) im Einklange mit den bereits in Fachkreisen laut gewordenen Stimmen, eine Ausdehnung der Zulässigkeit bis zu 10 % Aschengehalt für unbedenklich.

Manihot (Mandioca). Die Heimath dieser in Florida und in den Staaten Südamerikas cultivirten Pflanze ist nach Mittheilungen von Thomas Morong[2]) Guyana; sie ist indessen bereits im 16. Jahrhundert in Mexico etc. cultivirt worden. Humboldt und St. Hilaire glauben, dass Manihot pusilla, in der brasilianischen Provinz Goyaz einheimisch, diejenige Art ist, von welcher die gegenwärtig cultivirten Spielarten abstammen. Welchen Aufschwung die Cultur dieser Euphorbiacee selbst in Asien genommen hat, geht daraus hervor, dass aus Penang und Singapore jährlich 4000000 kg ausgeführt werden. Die Hauptart der giftigen Gruppe ist Manihot utilissima Pohl, in Paraguay „Mandioca brava“ genannt, diejenige der unschädlichen ist Manihot Aipi Pohl oder „Mandioca dulce“, beide werden in zahlreichen Spielarten cultivirt. Das giftige Princip der ersteren ist in dem stark blausäurehaltigen Safte vorhanden, von welchem $^1/_2$ Drachme bereits eine tödtliche Dosis ausmachen soll. Durch Erhitzen oder durch Gährung wird das Gift vollständig zerstört, so dass diese Arten genau so geniessbar wie die anderen, wenn auch weniger stärkehaltig sind. Die Gewinnung der Stärke geschieht einfach in der Weise, dass man den Saft durch ein Sieb reibt und das sich auf demselben ansammelnde Stärkemehl an der Sonne trocknen lässt. Der durchfliessende Saft ist sehr giftig. Das aus dem Stärkemehl hergestellte Gebäck wird „chipa“ genannt. Die Tapioca wird bereitet, indem man die geschabte und gepresste Mandioca mit Wasser mischt, durch ein Sieb reibt, das Durchgelaufene absetzen lässt und den Bodensatz trocknet. In Brasilien wird durch Fermentiren der „chipa“ mit Hülfe von Speichel ein berauschendes Getränk hergestellt, welches „paiwari“ genannt wird. — In Ostindien geht man bei der Gewinnung des Stärkemehls viel rationeller zu Werke und bedient sich der maschinellen Werkzeuge in ausreichendem Maasse. — Die ungiftige Form bildet in den genannten Ländern ein beliebtes Gemüse und erscheint auf der Tafel an Stelle der Kartoffel. — Die Mandioca gedeiht in jedem Boden, nur darf derselbe nicht allzu feucht sein. Es werden die jungen Schösslinge der aus der letzten Ernte reservirten Zweige in Stücke geschnitten und nicht allzutief in die Erde in bestimmten Zwischenräumen eingelegt. Die zahlreichen Knospen entwickeln sich bald, und schon nach 2 bis 3 Monaten haben die Pflanzen eine Höhe von 1 bis 2 Fuss erreicht. Die Ernte beginnt bereits nach 6 Monaten. Die Stämme werden alsdann in bestimmter Höhe vom Boden abgeschnitten und für die nächsten Pflanzungen

1) Handelsber. 1891, April S. 23.
2) Bullet. of Pharm. 1891, Vol. V, 260.

sorgfältig aufbewahrt. Jede Pflanze liefert 5 bis 6 Wurzeln, welche 10 bis 12 Zoll lang und 2 bis 3 Zoll dick sind und einem Gewicht von ca. 3 Pfund entsprechen. Unter günstigen Bedingungen wird dieser Ertrag noch um ein Bedeutendes überschritten. So sollen in Florida auf einem „Acre" Land 30 Tonnen Wurzeln producirt werden. Diese Menge würde 36000 Pfd. Stärke entsprechen, welche in Newyork mit 7 Cent per Pfund bezahlt wird. — Der Stärkemehlgehalt der Wurzel schwankt, je nach dem Boden, Klima und den Varietäten, von 11,608 bis 71,85 %. Die mikroskopische Untersuchung der Wurzel von Manihot Aipi, welche von Anisits ausgeführt wurde, ergab folgende Resultate. Die Rinde besteht aus einem mauerförmigen Parenchym ohne Stärke, mit einem gelben Farbstoff erfüllt. Es folgt eine Lage von polyedrischen Zellen, welche wenig Stärkekörner enthalten, dann eine Lage kleiner polyedrischer Zellen, welche Stärkemehl enthalten und von Milchgefässen durchsetzt sind. Hierauf folgt die eigentliche Stärkemehlschicht, welche aus lose an einander gefügten, ellipsoidischen, strahlig angeordneten, von Stärkemehl strotzenden Zellen besteht. In diesem Theile befinden sich weite, ovale, leiterförmige Gefässe. Der botanische Unterschied zwischen Manihot utilissima und M. Aipi besteht darin, dass die erstere glatte, ungleich geflügelte Ovarien, fast nierenförmige breit geflügelte Kapseln und lange Antheren besitzt, während die zweite Art mit leicht gerippten Ovarien, eckigen Kapseln und kurzen Antheren ausgestattet ist. Die Eingeborenen sollen aus dem blossen Habitus, der Farbe des Stammes etc. die beiden Arten mit grosser Sicherheit unterscheiden können. — Auch als Heilmittel werden die beiden Pflanzen vielfach angewendet. So soll das Dekokt der Blätter milchtreibende Eigenschaft besitzen. Die Stärke wird als Cosmeticum verwendet; die zu Brei geriebenen Wurzeln gelten als ein Mittel gegen putriden Schweiss und gegen Gangräne. Die Samen sind ein kräftiges Purgativ.

Ueber die *Mandioca- oder Cassavapflanze* hat auch Hanson[1]) eine ausführliche Abhandlung geschrieben.

Phyllanthus Niruri L., ein einjähriges, 30—40 cm hohes Kraut, findet sich in ganz Indien, namentlich häufig auf den Sundainseln und den Molukken und wird auf Westjava unter dem Namen Daon Maniran als Arzneimittel häufig benutzt. Die Frucht ist eine mit 3 Klappen aufspringende Kapsel mit glatter Oberfläche. Die Blätter, der Zahl nach 12—32, stehen in 2 Reihen abwechselnd, sind einfach, ungestielt und mit 2 langen, häutigen, spitz zulaufenden Deckblättern versehen, umgekehrt eirund, 0,5—0,7 cm lang und 0,3—0,4 cm breit, oben zugespitzt, unten abgerundet. Der Stiel ist rund, unbehaart, aufrecht, mit horizontalen Aesten. Der Unterschied von dem der Pflanze am nächsten stehenden Ph. urinaria besteht in den dreieckigen Aesten

1) Americ. Journ. of Pharm. 1891, 391.

und der rauhen Oberfläche der Frucht bei letzterer. Die Blätter schmecken beim Kauen äusserst stark und anhaltend bitter, während Wurzel und Stiel völlig geschmackfrei sind. Man schreibt der Pflanze abführende und diuretische Eigenschaften zu und benutzt sie bei Wassersucht, auch wird sie zu Fruchtabtreibungszwecken missbraucht. Ausserdem dient sie als Stomachicum bei Gonorrhoe und Griesbeschwerden. Die Wurzel dient bei Gelbsucht, die manchmal danach in 4 Tagen heilen soll, die jungen Sprossen werden bei Dysenterie benutzt. Den Saft des Stieles wenden die Eingeborenen mit Oel gemengt bei Augenkrankheiten an. Auch bei Syphilis sind Phyllanthus urinaria und Niruri in Abkochung in Gebrauch. Die Blätter enthalten weder Alkaloïde noch Glykoside, dagegen fand W. M. Ottow[1]) als wirksamen Bestandtheil einen Bitterstoff, welchen er *Phyllanthin* zu nennen vorschlägt. Zu dessen Darstellung wurden die lufttrockenen Blätter mit 70 %igem Alkohol extrahirt, der Auszug durch Destillation vom Alkohol befreit und der Rückstand mit warmem Wasser behandelt. Die wässerige Lösung wurde eingedampft, mit absolutem Alkohol gemengt, filtrirt und nach Abdestillation des Alkohols nochmals mit warmem Wasser ausgezogen. Die beiden in Wasser unlöslichen Rückstände wurden dann mit Petroleumäther extrahirt, die Petroleumätherlösung eingedunstet und der Rückstand mit einer alkoholischen NaOH-Lösung erhitzt. Nach dieser Verseifung wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Sand gemengt und im Soxhlet'schen Extractionsapparate mit Petroleumäther extrahirt. Nach Abdampfung des Petroleumäthers wurde das Phyllanthin in farblosen Krystallen erhalten. Dasselbe krystallisirt in farblosen Krystallnadeln oder Krystallplättchen, öfters in Rosetten oder fächerförmigen Gruppen vereinigt. Es ist geruchlos und hat nach Verlauf einiger Sekunden einen intensiv bitteren Geschmack, der lange anhält. In einem trockenen Röhrchen erhitzt, fängt es bei 85° an zu schmelzen und ist bei 100° dünnflüssig. Bei 190°, deutlicher aber bei 210°, entwickeln sich weisse Dämpfe, welche sich in amorphen, farblosen Tropfen gegen die kalten Wände des Röhrchens verdichten. Die geschmolzene Masse und die amorphen Tropfen gehen, wenn sie einige Tage im Exsiccator aufgehoben werden, wieder in die Krystallform über. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser. Sie sind löslich in 7000 Theilen kalten Wassers, etwas besser in warmem Wasser (die wässerige Lösung 1:500000 ist noch bitter), in 7 Theilen starken Alkohols, ziemlich leicht in verdünntem Alkohol, in 9 Theilen kochenden und 40 Theilen kalten Petroleumäthers; sie sind leicht löslich in Aether, Chloroform, Aceton, Eisessig und Benzol, ziemlich leicht in flüchtigen, weniger in fetten Oelen und Glycerin. Das Phyllanthin enthält keinen Schwefel, es ist kein Alkaloïd und kein Glykosid und ist den Pflanzenfarbstoffen gegenüber indifferent. Concentrirte Schwefelsäure löst es

1) Nederl. Tijdsch. voor Pharm., Chem. en Toxicol. 1891, 3, 128 u. 160.

anfänglich mit gelber, allmälig, bei Erwärmung schneller, in kirschroth übergehender Färbung. Durch concentrirte Salpetersäure wird es gelb gefärbt. In der wässerigen Lösung verursacht neutrales Bleiacetat keine Fällung, basisches Bleiacetat nur eine Opalescenz, aus alkoholischer Lösung wird es weder durch neutrales noch durch basisches Bleiacetat niedergeschlagen. Die Formel ist nach Verfasser $C_{30}H_{37}O_8$. Bei der Darstellung kann man anstatt der Verseifung das alkoholische Extract oder das mittels Wassers gereinigte alkoholische Extract längere Zeit bei 250° erhitzen und das Destillat in einem Exsiccator aufheben. Nach Verlauf einiger Tage sind die Krystalle des Phyllanthins deutlich in der braunen Masse wahrzunehmen. Verfasser constatirte die Giftigkeit des Phyllanthins durch einige Versuche mit Fischen. Ein Ophiocephalus von 25 g starb in einer Lösung von 1:10000 innerhalb einer halben Stunde. Die Erscheinungen waren grosse Beweglichkeit und Unruhe, danach Krämpfe und Kanteln. Aus den oben beschriebenen Eigenschaften des Phyllanthins ergiebt sich, dass für die therapeutische Anwendung das alkoholische Extract oder die Tinctur einer wässerigen Abkochung der Blätter vorzuziehen ist.

Sebastiana Palmeri. Ueber den *Pfeilbaum und die mexicanische Springbohne* berichtet C. W. Riley [1]). Die Mutterpflanze der Springbohnen ist von Rose nach neuerdings von Palmer gesammelten Exemplaren als eine neue Species von Sebastiana erkannt und S. Palmeri benannt worden. Die Pflanze wächst in Mexiko besonders in der Gegend von Alamos und bildet einen 5 bis 8 Fuss hohen Strauch, welcher einen giftigen, von den Indianern als Pfeilgift benutzten Milchsaft producirt. Wie bei allen Euphorbiaceen, fällt die dreitheilige Frucht bei der Reife auseinander, nur bei einigen werden dieselben durch das Gespinst einer Insektenlarve, Carpocapsa saltitans, welche in den Samen ihren Wohnsitz nimmt, zusammengehalten. Das Insekt ist im Stande, durch blitzschnelle Contractionen seines Körpers dem Samen eine springende Bewegung zu ertheilen. Es giebt übrigens noch eine zweite Species von Sebastiana, die hüpfende Bohnen liefert (S. Pringlei Watson) und eine dritte Art, S. bilocularis Watson, wird von einem Insekt (der Larve einer verwandten, als Grapholitha Sebastianae beschriebenen Motte) angegriffen, ohne dass jedoch die Bewegungen ihrer Samen mit Bestimmtheit festgestellt wären.

Stillingia sebifera Michx. Ueber die *Gewinnung des vegetabilischen Talgs,* der harten Fettsubstanz der Früchte des in der Nähe von Wenchow und der westlichen Provinz Ch'u-chou cultivirten Talgbaums, macht Hosie [2]) Mittheilungen. Die Früchte, welche an Grösse den Kaffeebohnen gleichen, werden zuerst gedämpft und dann in einem gewöhnlichen Reistrog gepulvert. Hierdurch wird

1) Pharm. Journ. and Transact. 1891, No. 1100, 64.
1) The Pharm. Journ. and Transact. 1891, No. 1086, 943.

das fetthaltige Mesokarp theilweise von den harten, schwarzen, erbsengrossen Kernen abgelöst und letztere mittels eines Bambussiebes vollständig gesondert. Das Fett des Mesokarpes wird durch starkes Pressen erhalten und bildet eine talgartige Masse. Um aus den Samen eine weitere Menge von Fett zu gewinnen, werden dieselben zwischen Mühlensteinen zerquetscht, die Schalen gesondert und der weisse Kern in einer Pfanne unter fortwährendem Umrühren geröstet, bis die ganze Masse eine braune Farbe angenommen hat. Alsdann wird der Inhalt der Pfanne auf eine Steinplatte ausgegossen und mit Hülfe einer Steinwalze zu Kuchen geformt, aus welchen man durch Pressen unter Anwendung von Wärme ein klares, gelbbraunes Oel erhält, welches „Pi yu", d. i. Haut- oder äusserliches Oel, genannt wird.

Stillingia silvatica L. Das in der in den Südstaaten von Nordamerika häufig als Antisyphiliticum verwendeten Wurzel dieser Pflanze angeblich enthaltene Alkaloïd *Stillingin* konnte Eberhardt[1]) bei einer neuen Untersuchung nicht wiederfinden.

Filices.

Ueber Rhizoma Pannae von Aspidium athamanticum Kunze veröffentlichte Rudolf Kürsten[2]) eine bemerkenswerthe Arbeit, welcher vier Abbildungen von mikroskopischen Längsschnitten beigegeben sind. Die Kaffernstämme bedienen sich dieser Droge unter dem Namen Inkomankomo oder Unkomocomo im Infus oder in Pulverform als Bandwurmmittel. Obgleich das Pannarhizom bei uns schon lange bekannt ist, ist doch eine genauere Untersuchung in botanisch-anatomischer und chemischer Beziehung erst durch diese Arbeit des Verf. geliefert worden. So berichtet derselbe, dass auf Quer- und Längsschnitten die Zellen des Parenchyms dasselbe Bild darbieten, wie diejenigen von Rhiz. Filicis. Die farblosen Zellwände sind mit feinen nicht sehr zahlreichen und oft auf grössern Strecken ganz fehlenden Porenkanälen durchsetzt. Als Zellinhalt finden sich überall neben feinkörnigen Massen zahlreiche kleine Amylumkörner. Die Intercellularräume sind kleiner wie diejenigen von Rhiz. Filicis. Bemerkenswerth sind grössere und kleinere unregelmässige Lücken im Parenchym zerstreut, besonders häufig aber in der Nähe der Gefässbündel, welche mit einem amorphen, rissig erscheinenden, gelbbraunen Material erfüllt sind, welches in Alkohol leicht, in glycerinhaltigem Wasser dagegen unlöslich ist und sich von dem Zellinhalte durchaus verschieden erweist. Die Spirituspräparate zeigten diese Körper nicht, wohl aber in der nächsten Umgebung der Gefässbündel jene Drüsenhaare, welche auch im Filixrhizom vorkommen. Sie ragen als kurzgestielte, bald mehr kugelige, bald mehr sackförmige Blasen einzeln oder zu mehreren in die Intercellularräume hinein. Die Wand der Mutterzelle ist an der Ansatzstelle

1) Pharm. Rundsch. New-York 1891, 202.
2) Arch. d. Pharmacie 1891, 229, 258.

des Drüsenstieles etwas verdickt und dicht von gröberen, in den Stiel ausgehenden Porenkanälen durchsetzt, so dass der Drüsenstiel und durch ihn die Drüse durch eine Art von Siebplatte mit dem Zellinnern communicirt. Von der Fläche gesehen, erscheinen diese zierlichen, einem Theeseiher ähnlichen Gebilde oft halbkugelig in die Zellhöhle hineingewölbt. Der Drüsenstiel ist in der Regel kurz und cylindrisch hohl. Man findet ganz farblose Exemplare, seltener solche, die bis zum Ansatz des Stieles tief orangegelb gefärbt sind. Aehnlich wie die Filixdrüsen, bedecken sich diejenigen der Panna mit einem dichten Ueberzuge feiner Nadelkrystalle. Die Mutterzellen enthalten weder Harzabsonderungen, noch Krystalle oder Stärkekörner. — Im Laufe der chemischen Untersuchung hat der Verfasser einen Körper dargestellt, welcher als krystallinische Abscheidung in Spirituspräparaten vorgefunden wurde. Zu diesem Zwecke wurden 10 kg zerkleinerten Rhizoms im Perkolator mit 95° Weingeist erschöpft und der nach Abdestillation des Weingeistes verbleibende Rückstand der Extraction, nach dem Vertheilen in Wasser, mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Der mit Krystallen durchsetzte dunkelbraune Aetherrückstand wurde mit Eisessig behandelt, in welchem sich die braunen Antheile leicht, die Krystalle hingegen wenig lösten. Die erhaltenen Krystalle wurden aus 50° Alkohol umkrystallisirt und ergaben ca. 0,15 %. Dieser Körper, vom Verfasser Pannarsäure genannt, krystallisirt in dünnen, glänzenden, rechteckigen linealförmigen Prismen von lichtgelber Farbe, die sich etwas fettig anfühlen. Der Schmelzpunkt liegt bei 187—192°. Bei 80° findet Sublimation statt. Die Pannarsäure ist fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in starkem Alkohol, Aether und heissem Eisessig. Die alkoholische Lösung erzeugt auf der Zunge die Empfindung lang anhaltenden Brennens. Alkalien lösen die Substanz leicht und mit gelber Farbe. Aus der alkoholischen Lösung wird auf Zusatz von Säuren ein weisser, sehr voluminöser, völlig amorpher Niederschlag abgeschieden, welcher nach dem Ausschütteln mit Aether wieder krystallinische Pannarsäure liefert. Eisenchlorid bewirkt eine intensiv dunkelgrüne Färbung. Schwefelsäure löst die Krystalle unter Auftreten einer schön citronengelben Färbung; diese Lösung entwickelt in der Wärme einen Isobuttersäuregeruch. Beim Erwärmen mit Salpetersäure schmelzen die Krystalle zu blutrothen Tropfen zusammen. Die alkoholische Lösung röthet blaues Lackmuspapier schwach. Als Formel wurde festgestellt: $C_{11}H_{14}O_4$. Von der Filixsäure ($C_{14}H_{16}O_5$) unterscheidet sie sich durch die leichte Löslichkeit in Alkohol und durch die Sublimirbarkeit. Aus der Filixsäure wird schon beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre Isobuttersäure abgespalten. Fasst man die Filixsäure als Dibutyrylphloroglucin auf, so wäre die Pannarsäure nach Ansicht des Verf. als Monobutyrylmethylphloroglucin zu betrachten. Ueber die Wirkung sollen demnächst weitere Untersuchungen angestellt werden.

Fumariaceae.

Man hat bisher das *Vorhandensein von Saftbehältern in der Familie der Fumariaceen* geleugnet und in deren Fehlen sogar ein Hauptunterscheidungsmerkmal gegenüber den Papaveraceen sehen wollen. Léger[1]) hat nunmehr gezeigt, dass solche in verschiedenen Formen sich bei den Fumariaceen allgemein verbreitet finden.

Zur *physiologischen Deutung der Fumariaceenbehälter* von W. Zopf[2]). Nach seinen Untersuchungen dürften die Idioblasten der Fumariaceen Alkaloïdbehälter par excellence darstellen, welche ausserdem noch gefärbte Harzsäuren, wasserlösliche, gefärbte Stoffe, Fett und Zucker enthalten können.

Fungi.

Eine *Verfälschung getrockneter Schwämme durch die Wurzel von Brassica Rapa,* der weissen Rübe, hat Alessandri[3]) beobachtet. Durch Jodtinctur wurde unzweifelhaft Stärke, durch Fehling'sche Lösung ein bedeutender Zuckergehalt nachgewiesen. Versuchsweise wurden Stücke von Rüben in dünne Scheiben geschnitten und getrocknet, wodurch den untersuchten Scheiben vollkommen gleiche entstanden, welche die nämlichen Merkmale und Reactionen zeigten.

Amanita pantherina D. C. Der Pantherschwamm wird in Japan in frischem Zustande als Fliegengift angewendet, weil er in trockenem Zustande einen Theil seiner Wirksamkeit einbüsst. Inoko[4]) erhielt bei der Untersuchung des getrockneten Schwammes beiläufig 0,1 % eines Alkaloïdgemenges; der grösste Theil desselben war *Cholin,* der Rest *Muscarin.*

Pachyma Cocos Fries. Eine neue Sendung dieser längst als Verfälschung von Rhizoma Chinae bekannten Droge ist von Neuem untersucht worden. Das vorliegende Material bestand aus unregelmässig gestalteten Körpern von dunkelbrauner Farbe, ziemlich grobgerunzelt, 15 cm lang, 12 cm breit, 8 cm dick, ca. 700 g schwer. Anwachsstellen an Pflanzenwurzeln sind unschwer zu erkennen. Im Innern sehen die Körper rein weiss aus und besitzen eine sehr harte Beschaffenheit. Durch den mikroskopischen Befund ist es ziemlich sicher festgestellt, dass die Pachyma Cocos Fries als eine durch einen Pilz erzeugte colossale Wucherung einer Koniferenwurzel, als eine „Pilzgalle" unter gleichzeitiger, sehr weit gehender chemischer Umwandlung des Gewebes bezeichnet werden kann. Die weisse Grundsubstanz besteht aus grösseren und kleineren, rundlichen oder etwas unregelmässigen Körpern, welche als Pachymose oder Pektose bezeichnet werden.

---

1) Compt. rend. 1891, CXI, 143 durch Pharm. Ztg. 1891, 237.
2) Ber. d. d. bot. Ges. 1891, IX, 79.
3) Zeitschr. f. Nahr.-Unters. u. Hyg. 1891, 79.
4) The Pharm. Journ. and Transact. 1891, 1070.

Ein Schnitt in der Nähe der braunen Ansatzstelle zeigt eine stark aufgequollene Membran, welche auf Zusatz von Kalilauge concentrische Schichten erkennen lässt und deutlich an Traganthzellen erinnert. Die in diesen Zellen enthaltenen Körner, welche durch Jod braun gefärbt werden, sind in Kalilauge löslich [1]).

Zur *Naturgeschichte der Trüffeln* veröffentlichte Ad. Chatin [2]) eine sehr bemerkenswerthe Arbeit. Mit der Perigordtrüffel (Tuber melanospermum Vitt.) kommen in Frankreich zahlreiche andere Trüffelarten vor, von welchen vier besonders Interesse erregen: 1. Tuber uncinatum, die Trüffel der Bourgogne-Champagne, gen. Truffe de Dijon, de Chaumont, hat einen angenehmen Geruch und Geschmack und unterscheidet sich von der echten durch ein graubraunes, niemals schwarzes Fleisch, das Peridium ist schwarz, die Sporen haben eine netzförmige, mit hakenförmigen Papillen besetzte Oberfläche; bei der echten Trüffel fehlt das Netz und die Papillen sind gerade und spitz. 2 Tuber hiemalbum, die weisse Wintertrüffel, ist so gebrechlich, dass der geringste Stoss das weisse Fleisch blosslegt. Das Peridium besitzt niedergedrückte Warzen. Sie reift Ende des Winters und riecht nur schwach. Manche Forscher hielten sie für Picoa Juniperi Italiens, welche aber in Frankreich nicht vorkommt. 3. Tuber brumale, Rougeotte, Truffe-Fourmi genannt, ist von allen Begleitern der echten Trüffel die werthvollste; sie findet sich häufig bei Verdun, Monzeville, riecht nach Aether und Pfeffer und ist in Italien als schwarze Trüffel oder Trüffel von Norica bekannt. 4. Tuber montanum ist eine neue Art; sie hat dickere Warzen als die echte, das Fleisch ist mehr grau, die Sporen sind weniger dunkel; da sie noch in bedeutender Höhe vorkommt und nur sehr schwachen Geruch hat, so erklärt sich die „Ansicht der Trüffelsucher, dass die Perigordtrüffel ihre vorzüglichen Eigenschaften umsomehr verliere, je höher sie aufsteige". Sie wird von den Trüffelsuchern mit der Perigordtrüffel zusammengeworfen.

Beitrag zur Naturgeschichte der Trüffeln; eine Parallele zwischen Terfaz oder Kamés und den europäischen Trüffeln von Chatin [3]). Die afrikanische und asiatische Trüffel, Terfaz oder Kamé, stammt von Terfeziaarten. Das geographische Verbreitungsgebiet derselben umfasst Sicilien, Spanien, Asien und Afrika vom 40—25. Breitegrad und vom 12—15. Längengrad. Terfezia Leonis bildet die Nordgrenze, T. Claveryi, Hafizi und Metaxasi die Südgrenze. Im Vergleich hierzu haben die Arten der Gattung Tuber nur ein sehr kleines Verbreitungsgebiet. Die Terfeziaarten verlangen ein heisses, die Trüffeln ein gemässigtes Klima, beide haben eine bestimmte Regenperiode nothwendig. Die Terfeziaarten begnügen sich im Gegensatz zu den Trüffeln mit einem

---

1) Chem. Ztg. 1991, 15, 77 u. 117.
2) Compt. rend. 1890, 947 durch Zeitschr. d. allg. Oesterr. Ap.-Ver. 1891, 584. 3) Compt. rend. 1891, No. 18, 582.

leichten, sandigen Boden. Dieselben befinden sich nicht, wie die Trüffeln, 10—50 cm tief unter der Erdoberfläche, sondern sind nur zum Theil in den Boden eingesenkt, oft nur von Blättern bedeckt, so dass das Einsammeln mit sehr wenig Mühe verbunden ist. Die Nährpflanzen der Kamés sind niedrige Sträucher, Cistineen, Salicorniaarten oder nur Kräuter wie Helianthemum guttatum Mill. etc. Irgend welche Cultur findet nicht statt. Die Zeit der Ernte beginnt im April, für Tirmaniaarten im October. Die afrikanischen Trüffeln sind auf der Oberfläche vollständig platt; das Hymenialgewebe ist farblos. Geruch und Geschmack sind wenig aromatisch, etwa mit dem des Mousseron vergleichbar. Die Sporangien der Terfazarten enthielten Octosporen, während diejenigen der Tuberarten Tetrasporen führen. Die Sporen variiren in ihrer Zahl in den einzelnen Sporangien und besitzen eine mehr kugelartige Gestalt, während die der Tuberarten eiförmig sind. Die afrikanische Trüffel ist reicher an Stickstoff und Phosphor als die europäische und bildet für die Bewohner jener unfruchtbaren, wüsten Länderstrecken Afrikas und Asiens ein Hauptnahrungsmittel. Der Verbrauch soll ungeheure Quantitäten umfassen, welche nicht im entferntesten den der europäischen Trüffeln erreicht.

Die *Verarbeitung des Mutterkorns* in der vom Arzneibuch vorgeschriebenen groben Pulverform zu Pillen ist ausserordentlich schwierig und der Apotheker deshalb gezwungen, in diesem Falle ein feineres Pulver zu bereiten, etwa unter Benutzung der jetzt eingeführten Mühlen, indem man durch Anziehen der Stellschraube den Schnitt verkleinert und mit einem Siebchen, welches etwa 20 Maschen auf 1 cm hat, absiebt[1]).

Auch E. Mylius[2]) betont die Schwierigkeiten, welche der ex tempore-Bereitung des groben Mutterkornpulvers entgegenstehen. Die Ursache hierfür liegt im Trockenzustand der Droge. Am besten ist es, gar kein Pulver, sondern ein aus frisch zerstossenem Mutterkorn bereitetes Dekokt verabreichen zu lassen, wenn es doch einmal eine Tinctur nicht sein kann. Zerstossen lässt sich Mutterkorn jederzeit und ein Dekokt, welches alle wirksamen Bestandtheile desselben enthalten dürfte, lässt sich gleichfalls jeder Zeit bereiten.

In einer Nachschrift der Redaction der Pharm. Ztg. wird die anderweitig aufgeworfene Frage, ob es gestattet sei, Secale cornut. pulv. ab oleo liberatum abzugeben, wenn solches ausdrücklich verschrieben wird, und ob dasselbe vorräthig gehalten werden darf, bejaht. Auf eine ärztliche Verordnung, welche einfach auf Secal. cornut. pulv. lautet, pulv. subtil. abzugeben, ist dagegen nach dem Wortlaut des Arzneibuches nicht gestattet; es sei denn, dass der Apotheker beim Arzt zuvor eine entsprechende Anfrage gestellt hat.

---

1) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 144.
2) Pharm. Ztg. 1891, 36, 269.

Lactarius piperatus Fr. Nach Gérard[1]) enthält der Pfefferschwamm fast genau dieselben Fette und Fettsäuren, die in dem ihm so nahe stehenden, aber mit Flaum bekleideten Lactarius vellereus Fr. vorhanden sind, nämlich Oleïn und Stearin in freiem Zustande, und als Glyceride Ameisen-, Essig- und Buttersäure, Cholesterin und Lecithin. Das Cholesterin scheint mit dem von Tanret aus dem Mutterkorn dargestellten Ergosterin identisch, da es wie dieses bei 154° schmilzt, linksdrehend ist, an der Luft sich unter Entwicklung eigenthümlichen Geruches färbt und auch die gleichen Reactionen zeigt.

Bourquelot[2]) hat neue Studien über das *Vorkommen von Trehalose und Mannit in Pilzen (Lactarius piperatus Fr.)* angestellt. Hiernach ist die Trehalose die im Pilze praeformirte Zuckerart und der Mannit wird aus derselben gebildet. In frischen Pilzen, die man unmittelbar mit kochendem Wasser auszieht, findet sich nur Trehalose; in getrockneten oder auch in solchen, welche man einige (5) Stunden stehen lässt, ehe man den Zucker extrahirt, ist nur Mannit vorhanden. Bewahrt man die Pilze in Chloroformdampf auf, so enthalten sie noch nach 16 Stunden Trehalose und nur spurenweise Mannit.

Boletus pachypus Fr. Das *Auffinden von Stärkemehl* in diesem Pilze durch Bourquelot[3]) ist um so interessanter, als es bisher in Pilzen nur vereinzelt nachgewiesen wurde. In Boletus pachypus enthält nur das Parenchym (Pseudoparenchym) des Hutes und Stieles Stärke, dagegen fehlt es in den das Hymenium bildenden Zellen und im subhymenialen Gewebe. Man kann es mit kochendem Wasser ausziehen und durch die Blaufärbung mit Jod und die Zuckerbildung mit Diastase als Stärkemehl nachweisen.

Unter dem Namen *Toboshi* wird von den Eingeborenen der Insel Yezo, Japan, ein auf Larix leptolepis wachsender Schwamm als werthvolles Arzneimittel gegen verschiedene Krankheiten angewendet. Der Fungus, eine Polyporusart, auch Eburiko genannt, erreicht die Grösse einer Faust, ist von unebener Oberfläche und von gelblich-weisser bis gelblich-brauner Farbe. Im Innern ist derselbe fest und weiss von der Beschaffenheit des Töpferthones; beim Kauen zuerst geschmacklos, nachher etwas bitter werdend. Von chemischen Bestandtheilen ist ein Harz und eine organische Säure isolirt worden. Letztere ist mit Agaricinsäure nicht identisch, vermag aber auch die Schweisssecretion zu vermindern.

Gentianaceae.

Agathotes (Kreat). Halviva, ein Präparat aus dieser indischen Pflanze, empfiehlt Y. Hunter[5]) als ein vollkommenes *Ersatzmittel*

1) Journ. de Ph. et de Ch. 1891, I, 9 durch Pharm. Ztg. 1891, 175.
2) Journ. de Ph. et de Ch. 1890, II, 413 durch Pharm. Ztg. 1891, 127.
3) Journ. de Ph. et de Ch. 1891, II, 197 durch Pharm. Ztg. 1891, 712.
4) The Pharm. Journ. and Transact. 1891, No. 1096, 1170.
5) durch Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1891, 30, 468.

für Chinin. Die Pflanze steht wegen ihrer tonisirenden und roborisirenden Eigenschaft bei den Eingeborenen in hohem Ansehen und wird bei Malaria auch von den Europäern mit Erfolg benutzt. Die Inder verwenden die Pflanze in Form eines Aufgusses, den sie täglich oder jeden zweiten Tag frisch anfertigen. Sie ist dem Chinin deshalb vorzuziehen, da sie ohne schädliche Nebenwirkungen ist. Auch als prophylaktisches Mittel kann Kreat mit gutem Erfolge angewendet werden. Das Mittel hat einen rein bitteren Geschmack und wirkt mild abführend durch Anregung der Gallensecretion.

Frasera Walteri Michx. Ueber den gelben, früher für *Gentisin gehaltenen Farbstoff der amerikanischen Colombo* berichteten Trimble und Lloyd [1]. Dieselben erhielten zwei verschiedene Krystalle, nämlich einerseits tiefgelbe, zerbrechliche Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 114° liegt, und hellcitronengelbe, lange, faserige Krystalle, die bei 178° schmelzen. Beide sind in Wasser kaum löslich, leicht in absolutem Alkohol, Aether und Chloroform, sowie in starker Essigsäure und 10 %iger Kalilauge. Die alkoholische Lösung beider ist neutral, wird von Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt und von Bleiacetat nicht gefällt. Die Elementaranalyse ergab für beide Stoffe annähernd gleiche Zahlen, welche für die Formel $C_{10}H_{15}O_6$ zu sprechen scheinen. Bei dieser Gleichheit, dem gleichen Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien (rothbraune Färbung mit Schwefelsäure und Salpetersäure) scheinen die beiden, jedenfalls von Gentisin ganz verschiedenen Körper identisch.

Gentiana verna. G. Goldschmiedt und K. Jahoda [1]) isolirten aus den Blumenblättern eine Verbindung der Formel $C_{30}H_{48}O_3$, welche sie als *Gentiol* bezeichnen. Dieselbe ist ein amorphes, körniges, weisses Pulver, welches bei 215 bis 219° schmilzt. Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat lassen sich drei Acetylgruppen in das Molekül einführen, so dass auf die Gegenwart von drei Hydroxylen, entsprechend der Formel $C_{30}H_{45}(OH)_3$ geschlossen werden darf. — Neben dem Gentiol wurde in bedeutend geringerer Menge ein aus schönen weissen Krystallblättern bestehender Körper der Zusammensetzung $C_{38}H_{64}O_3$ gewonnen. Diese Verbindung unterscheidet sich vom Gentiol um C_8H_{16} und enthält, wie die Prüfung nach der Zeisel'schen Methode zeigte, ebensowenig Methoxyl, wie das Gentiol. Ferner wurde noch ein nicht krystallinisches, gegen 240° schmelzendes gelbliches Pulver erhalten, dessen Menge aber so gering war, dass nicht einmal eine Elementaranalyse vorgenommen werden konnte.

Sabbatia angularis Pursh., das amerikanische Tausendgüldenkraut, wächst in den Mittel- und Südstaaten der Union. Der Stamm ist etwa 2 Fuss hoch, vielkantig, geflügelt und oben sehr ver-

1) Amer. Pharm. Rundsch. 1891, 143 durch Pharm. Ztg. 1891, 507.
2) Monatsh. f. Chem. 1891, 12, 479.

ästelt, die Blätter sind 1 Zoll lang, länglich eirund, 5nervig, ganzrandig, spitz, stengelumfassend, die hell- oder purpurrothe Blumenkrone hat 1—1½ Zoll im Durchmesser. Die 5—12 Staubfäden sind schliesslich rückwärts gekrümmt, die Samenkapsel länglich eirund, zugespitzt, vielsamig. Die Pflanze blüht im Juli und August. Der Bitterstoff scheint nach Hankey[1]) glykosidischer Natur zu sein, konnte aber krystallisirt nicht erhalten werden. Schwefelsäure färbt ihn rubinroth, Eisenchlorid grün. Die wässerige Lösung ist citronengelb und wird durch Zusatz von Kalilauge dunkler. Bei der Analyse wurde auch Erythrocentaurin (?) und ein grünes, in Aether lösliches Harz constatirt.

Sabbattia campestris, in Arkansas und Texas einheimisch. Die Pflanze erreicht eine Höhe von 50—80 cm. Die Blätter sind eiförmig, an der Basis herzförmig, 3—5nervig, ½—1 Zoll lang. Die Blüthe hat ganz das Aussehen einer Gentiana. Das Fluidextract der ganzen Pflanze wird in Dosen von 1—4 cm als Antiperiodicum und kräftiges Tonicum gegeben[2]).

Sabbatia Elliotii, in dem südlichsten Theil der Vereinigten Staaten einheimisch. Die Wirkung der Wurzel ist ähnlich derjenigen der Chinarinde und findet namentlich Anwendung gegen Malaria. Die fieberwidrigen Eigenschaften der Droge wurden im letzten amerikanischen Kriege entdeckt, als Chinin nicht mehr erhältlich war. Man giebt das Fluidextract zu 2—4 cc. In Europa hat die unter dem Namen: Quinine flower bekannte Droge noch keine Anwendung gefunden[2]).

Geraniaceae.

Geranium maculatum L. Trimble und Peacock[3]) haben in gewissen Zeitabschnitten Tanninbestimmungen der frischen Pflanze unternommen und gefunden, dass der Tanningehalt in Procenten der Trockensubstanz beträgt: im Januar 11,72, April 27,85, Mai 16,34, Juli 12,49, October 9,72. Das Tannin wurde in folgender Weise erhalten. Die getrocknete und fein gepulverte Droge wurde mit Aether durch Perkolation extrahirt, die Lösung destillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt, filtrirt und mit Bleiacetat gefällt. Das gebildete Bleitannat wurde mit H_2S zerlegt, die wässerige Lösung behufs Entfernung der Gallussäure ausgeschüttelt und dann eingedampft. Das erhaltene Präparat war von rothbrauner Farbe. Weitere Untersuchungen desselben ergaben, dass dasselbe ein Glykosid darstellt, welches leicht in Gallussäure, Glykose und Geraniumroth zerfällt. Gallussäure ist in der frischen Droge nicht vorhanden, findet sich aber in der getrockneten in grösserer Menge vor.

---

1) Americ. Journ. of Pharm. 1891, 335 durch Pharm. Ztg. 1891, 566.
2) durch Repertor. d. Pharm. 1892, 13.
3) Amer. Journ. of Pharm. 1891, 257.

Gnetaceae.

Ephedra vulgaris Rich. ist von Betchin [1]) in vielen Fällen als ein vorzügliches Mittel gegen akuten und chronischen Rheumatismus angewendet worden, und zwar in der Form eines Dekoktes der Wurzel oder des Stammes von 4 : 200. Die energische Wirkung der Ephedra wird auf ein Alkaloïd zurückgeführt, welches Nagai zuerst aufgefunden und Ephedrin genannt hat. Dasselbe bewirkte in Dosen von 20 cg bei Hunden und Katzen heftige Erregung und Erweiterung der Pupille.

Gramineae.

Die als *Taumelgetreide* in Schweden und Südussurien gefürchtete Körnerfrucht ist durch ihre geschwärzten oder gerötheten Körner schon äusserlich von dem guten Getreide zu unterscheiden. Nach den Berichten der Reisenden verursacht der Genuss des Taumelgetreides Kopfschmerz, Schwindel, Schüttelfrost, Uebelkeit, Erbrechen, Berauschtheit etc. M. Woronin [1]) hat dies Taumelgetreide näher untersucht und eine Reihe von Pilzformen theils auf den Körnern selbst, theils auf den Hüll- und Deckspelzen nachgewiesen, lässt jedoch die Frage offen, welcher von den Pilzen jene schädlichen Einwirkungen auf den Organismus hervorbringt.

In verschiedenen Distrikten der Dordogne wurde in der vorjährigen Ernte ein Getreide beobachtet mit ähnlichen Eigenschaften wie das aus Süd-Ussurien beschriebene Taumelgetreide. Die äussere Beschaffenheit dieses Getreides verrieth nichts von der ihm innewohnenden toxischen Wirkung, auch konnte M. Prillieux [3]) keine der von Woronin auf dem ussurischen Getreide beobachteten Pilzformen wiederfinden. Eine genaue mikroskopische Untersuchung ergab dagegen, dass das Korn von einem Pilzmycelium durchwuchert war; bezüglich der Klassification des Pilzes schwankt Verf. zwischen Dendrodochium und Sporochisma paradoxum.

Die im Handel befindlichen *Grasöle* lassen sich nach Ch. Sawer [4]) wie folgt klassificiren: 1. *Citronellaöl* von *Andropogon nardus* L. (Syn. A. flexuosus, A. coloratus, A. Martini, Cymbopogon nardus.) Die Pflanze wächst in den Ebenen des Punjab und in den Nordwestprovinzen Ostindiens und wird auf Ceylon, bei Singapore und Travancore cultivirt. Das Citronellagras erreicht eine Höhe von 6 bis 8 Fuss und kann zwei- bis dreimal im Jahre geerntet werden. Es ist von den anderen Arten ausgezeichnet durch eigenthümliche röthliche Farbe, kurze Aehren und schmale Blätter. Das Oel ist dünnflüssig, farblos oder schwach grünlich und stark aromatisch. Das Oel erhärtet unter Wärmeentwicke-

---

1) Revue de thérapeut. 1891, No. 88, 498. 2) Bot. Ztg. 1891, 81 durch Repert. der Pharm. 1891, 56. 3) Compt. rend. 1891, 16, 894.
4) The Chemist and Drugg. 1891, 126.

lung, wenn man dasselbe 10 Minuten lang mit einer gesättigten Lösung von Natriumbisulfit schüttelt. Zur Verfälschung dieses Oeles wird Kerosin verwendet. 2. *Limonengrasöl* von *A. citratus* (Verbenaöl oder indisches Melissenöl). Diese Pflanze wird ebenfalls in grossen Mengen cultivirt und wie bei der vorigen das Oel durch Destillation der Blätter erhalten. Das Oel wird in Europa zur Darstellung wohlriechender Essenzen, in grossen Mengen aber zur Bereitung von Eau de Cologne verwendet und dient zur Verfälschung des echten Verbenaöles von Lippia citriodora in Spanien. 3. *Vetiver* oder *Cus-cus*, hauptsächlich nur nach England ausgeführt, besteht aus den aromatischen Wurzeln von *A. muricatus Retz.* (Syn. A. squarrosus L., Vetiveria odorata Virey). einer an der Küste von Coromandel, Mysore, Bengalen und Burma einheimischen perennirenden Pflanze. Die Blätter sind geruchlos, die Wurzeln dagegen besitzen namentlich im trockenen Zustande einen starken, an Myrrhe erinnernden Geruch. Die Destillation des Oeles aus der Wurzel bereitet wegen des hohen Siedepunktes desselben und wegen eines klebrigen Harzes, welches das Oel hartnäckig zurückhält, grosse Schwierigkeiten. 1 Centner Wurzeln giebt 2 Unzen Oel. Das Rohöl ist sehr klebrig, von dunkelbrauner Farbe, siedet bei 280 bis 283° C., spec. Gewicht 1,007 bei 19,5° C. Dasselbe dient hauptsächlich zur Darstellung von „Mousseline des Indes", Maréchal, Bouquet de roi etc. Auch zu kühlenden Arzneien wird dasselbe angewendet. 4. *Ingwergrasöl* oder Geraniumöl aus den Blättern von *A. Schoenanthus* L., identisch mit A. Iwarancusa. Das Oel des Handels besitzt die verschiedensten Namen: Türkischöl, Rusagrasöl, Oel von Nimar oder Nemam, Palmarosaöl, Idris-Yaghi und Entreshah. Das Gras wächst besonders in den nordwestlichen Provinzen des Punjab, Deccan und Centralindien und wird in Kashmir cultivirt. 373 Pfund des Grases geben 5 Pfund 5$^1/_2$ Unze Oel. Der Geruch des Oeles erinnert an den der Rosen mit einem unmittelbar darauf folgenden Limonen- oder Citronengeruch. In Konstantinopel, wohin die grösste Menge dieses Oeles exportirt wird, wird dasselbe mit Citronensaft geschüttelt und längere Zeit der Luft ausgesetzt. Durch diesen Process verliert sich der unangenehme Nachgeruch, und das Oel erlangt eine strohgelbe Farbe. Es steht indessen fest, dass das Geraniumöl bereits im Productionslande mit Gurjun- und Kokosnussöl (20 %) verfälscht wird und bei seiner Ankunft in Europa wird demselben häufig noch etwas Terpenthinöl hinzugefügt. Medicinische Anwendung findet dieses Oel als ein Liniment gegen chronischen Rheumatismus und Neuralgie. Das von Réunion in den Handel gebrachte „Huile essentielle de Pataque Malgache" ist bezüglich des Geruches von dem Geraniumöl nicht zu unterscheiden. 5. *Kamelgras* von *A. Lanigerum Desfont.* identisch mit Foenum camelorum, Juncus odoratus, ist in Ostindien als Herba Schoenanthus bekannt. Die Pflanze wächst in den sandigen und heissen Gegenden Arabiens, Thibet, am Himalaya bis zu einer Höhe von 11000 Fuss und dient dort zur Fütterung der Kamele.

Das Gras, sowie die Wurzel sind äusserst aromatisch, werden aber nicht cultivirt und auch nicht zur Oeldarstellung verwendet. Das Kamelgras hat Aehnlichkeit mit unserer Gerste. Die Blätter sind einen halben Fuss lang, schmal, röthlich punktirt, von blassgrüner Farbe. Die Blüthen stehen in Doppelähren, sind kleinbehaart und fleischfarben. 6. *Geraniumöl aus Algier* stammt von *Pelargonium odoratissimum Willd.*, *P. capitatum Ait.*, *P. roseum Willd.* Diese Pflanzen werden in weiten Länderstrecken Algiers, besonders in La Trappe de Staoüeli, bei Castiglione, Bonfarik, Blidah, Grand Chérakas etc. cultivirt. Die jährliche Production beläuft sich auf ca. 6000 kg. Auch in Spanien, auf Corsica und Bourbon werden Pelargoniumarten zur Oeldarstellung cultivirt. Das Einsammeln der Pflanzen geschieht vor dem Aufblühen, sobald die Blätter anfangen gelb zu werden und den rosenähnlichen Geruch angenommen haben. 300 kg der Pflanze geben 1 kg Oel. — Die auf synthethischem Wege dargestellten Geraniumöle sind wegen ihres abweichenden Geruches nicht in Aufnahme gekommen.

Ueber das im Handel vorkommende *Citronellaöl* siehe Aetherische Oele.

Hutchinson[1]) empfiehlt *Oleum Nardi* äusserlich als vortreffliches Mittel bei Gicht und Rheumatismus und besonders bei Phlegmasia alba dolens. Es wirkt hautröthend und ableitend und wird entweder pure oder mit Olivenöl eingerieben. Man braucht nur ganz geringe Mengen. Die Wirksamkeit des Oeles geht auch nicht verloren, wenn es an Stelle der ursprünglich gelben Farbe eine dunkelbraune angenommen hat.

Hordeum vulgare L. In der Gerste haben C. J. Lintner und G. Düll[2]) die Anwesenheit eines *halblöslichen Gummikörpers* nachgewiesen, welcher durch alle Phasen der Bierbereitung hindurchgehend, sich auch schliesslich im Biere vorfindet. Dieses Gummi liefert bei der Invertirung mit Säure Galaktose und Xylose und wird daher von den Verfassern Galaktoxylan genannt. Das von Lippmann aus einer gummiartigen Ausschwitzung von Zuckerrüben erhaltene Gummi, welches bei der Invertirung mit Säure Galaktose und Arabinose giebt, ist ein dem Galaktoxylan analoger Körper.

Panicum sanguinale L. Gelegentlich einer Untersuchung über den *Nahrungswerth der Samen* fand Lipsky[3]) in 100 Th. derselben 10,2 Wasser, 2 Stickstoff, 40,78 Stärkemehl, 30,57 Cellulose und 0,4 Mineralbestandtheile. Bei ausschliesslicher Ernährung ergab sich, dass 36—38 % des Stickstoffs nicht zur Resorption gelangen; doch ist hervorzuheben, dass das Mehl als Polenta ohne Gewürze zur Anwendung kam, wodurch eine Mehraufnahme der Albuminate selbstverständlich stattgefunden haben

1) durch Pharm. Ztg. 1891, 763 2) Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, 538. 3) Wratsch 38, 39; Annali di Chimica 1891, 256 durch Pharm. Ztg. 1891, 382.

würde. Auch so bleibt der Nahrungswerth nicht unbedeutend, und es ist gewiss ein Verdienst, auf diese der Hirse (Panicum miliaceum) so nahestehende Pflanze hingewiesen zu haben, die sich als Culturpflanze für den sterilsten felsigen und sandigen Boden, auch für Sumpfterrains, eignet und einen ausserordentlichen Ertrag giebt. Panicum sanguinale ist das „Finger grass" oder „Cral grass" der Nordamerikaner und scheint in allen Welttheilen einheimisch zu sein, selbst in Nord- und Ostaustralien und auf den Fidjiinseln, wo es ebenso wie in den Südstaaten von Nordamerika eine ganz vorzügliche Weidepflanze bildet. In wärmeren Ländern ist Panicum sanguinale perennirend.

Ueber *Serèh, die wichtigste aller Krankheiten des Zuckerrohrs in Java,* berichtete A. Tschirch [1]).

Triticum. Ueber die *Geschichte des Weizens* bringt die Edinburgh Review einige interessante Angaben [2]).

Zea Mais. Ueber die *Structur der Stärkekörner des Mais* macht L. Buscalioni [3]) einige Mittheilungen. Bekanntlich erscheinen die Maisstärkekörner, in Wasser eingelegt, ohne jegliche Schichtung oder Streifung; werden sie aber in einer Mischung von 1 cc Chloroform und einigen Tropfen conc. Chromsäure etwa eine halbe Minute lang gekocht, so zeigen sie eine doppelte radiale Streifung, welche der Kornoberfläche eine eigenthümliche Zeichnung verleiht; sie erscheint nämlich in zahlreiche kleine Rhombenflächen zerlegt, indem die Linien der beiden Streifensysteme einander in spitzen Winkeln durchschneiden.

Hydrophyllaceae.

Eriodictyon glutinosum. Eine von Cleveland [4]) ausgeführte *Untersuchung der Blätter (Yerba Santa),* welche bekanntlich ausser sonstigen medicinischen Eigenschaften das eigenthümliche Vermögen besitzen, die Zunge eine Zeit lang gegen die Wahrnehmung des Bittern abzustumpfen, so dass Chinin wie Stärkemehl schmeckt, ergab 9 % eines durch Aether ausziehbaren bitteren scharfen Harzes, eine durch Alkohol extrahirbare neutrale Harzmasse, ein eigenthümliches Glykosid der Gerbsäurereihe, Gerbsäure und Spuren ätherischen Oeles.

Hypericoideae.

Hypericum perforatum L. Ueber die *in den Blüthen enthaltenen Farbstoffe* berichtete Karl Dieterich [5]). Derselbe isolirte aus den Blumenkronenblättern einen rothen und einen gelben Farbstoff. Behufs Trennung derselben wurden die Blumenkronenblätter

1) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 47; siehe auch Repert. der Pharm. 1891, 55. 2) The Pacific. Record 1891, 216 durch Repert. der Pharm. 1891, 56. 3) durch Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1891, 344. 4) durch Pharm. Ztg. 1891, 126. 5) Pharm. Centralh. 1891, 683.

durch Maceriren mit Wasser von den Extractivstoffen befreit, getrocknet und mit 90 %igem Alkohol ausgezogen. Die prächtig rothe Tinctur enthält beide Farbstoffe in Lösung. Durch Ausschütteln mit Petroleumäther geht der gelbe Farbstoff in das Lösungsmittel über, welches nach dem Verdunsten eine gelbe, ölige Masse hinterlässt. Der rothe Farbstoff bleibt beim Verdunsten der spirituösen Lösung als käfergrüne, schwarz aussehende, amorphe Masse zurück. Das Hypericumgelb, in absolutem Alkohol gelöst und auf Papier fixirt, gab ein wenig empfindliches Reagenspapier. Die eingehende Prüfung des Hypericumroths ergab, dass dasselbe als harziger Farbstoff nur beschränkt verwerthbar ist und auch dann vor den gebräuchlichen Reagensfarbstoffen und Indikatoren keinerlei Vorzug bietet.

Iridaceae.

Crocus sativus L. Bezüglich der *Verfälschungen und Handelsverhältnisse des Safrans* theilen Caesar und Loretz[1]) ihre Erfahrungen mit. Die Methoden der Verfälschung lassen sich folgendermaassen gruppiren: a) stärkere oder geringere Vermischung mit den bei der Herstellung des elegirten Safrans abfallenden gehaltlosen, hellen Griffeln; b) mechanische Auffärbung der bereits extrahirten Narben und Beimischungen der gefärbten, gehaltlosen Griffel oder der rothgefärbten, kunstvoll zusammengerollten Calendula-Blüthen; c) eine 15—20 % betragende künstliche Befeuchtung, welche meistens durch Aufbewahrung des Safrans in feuchten Kellern herbeigeführt wird; d) eine mehr oder minder geschickt ausgeführte Beschwerung, theils äusserlich, durch eine rothgefärbte, teigige Masse, theils durch das Gewicht um 15—25 % erhöhende Salzlösungen, welche innerlich von den Narben aufgenommen werden und deren äussere Form kaum wesentlich verändern. — Diese Verfälschungen sind zu erkennen: a) an der hellen Farbe des Safrans und den leicht auszulesenden losen, keine Narbe tragenden Griffeln: b) an der unnatürlich rothen Farbe und dem Fehlen der charakteristischen Form bei den imitierten Narben; c) an der sich ungewöhnlich feucht anfühlenden, weichen Consistenz des Safrans und der vorzunehmenden Feuchtigkeitsbestimmung; d) an den abzubröckelnden, klebrigen, die äussere Beschwerung bildenden Partikelchen und an der in trocknem Zustande eigenthümlich spröden Consistenz, um diese aufzuheben, bei dann noch vorgenommener Glycerin-Erweichung an dem unnatürlich glänzenden Aussehen des durch die Salzlösungen kunstvoll beschwerten Safrans. — Einen sichern Anhalt liefert die Aschen-Bestimmung. Nach der Ph. G. III soll bei 100° getrockneter Safran nur 14 % Feuchtigkeit verlieren und beim Verbrennen der entwässerten Probe höchstens 7,5 % Asche hinterlassen. Diese Forderungen sind nach den Erfahrungen der Verfasser viel zu niedrig. Verschiedene Untersuchungen gaben folgende Zahlen:

1) Aus dem Geschäftsbericht von Caesar u. Loretz. 1891.

I. Spanischer Original-Safran.

Classe Superior	10,62	Feuchtigkeit,	4,23	Asche
„ „ corriente .	10,16	„	4,51	„
„ mediana Tobarra .	10,80	„	4,77	„
„ Baja	11,16	„	5,47	„
Aragon Rio	10,62	„	5,02	„
„ Sierra	10,24	„	5,46	„

II. Franz. Gatinais Safran.

Elegirt, coupé, extra, ganz von den gelben Griffeln befreit	10,02	„	4,45	„
Naturell I unvermischt aber befeuchtet	15,38	„	4,31	„
Nat. II befeuchtet mit 5 % Einwurf gelber Griffel .	16,08	„	4,66	„
Nat. III etwas befeuchtet mit 10 % gelber Griffel .	13,24	„	4,77	„
Nat. IV etwas befeuchtet mit 15 % gelber Griffel .	15,68	„	5,17	„

III. Von deutschen ersten Safran-Händlern stammende Sorten:

Elegirt, coupé extra, ganz von den gelben Griffeln befreit . .	8,68— 4,13
Nat I, unverfälscht spanischen Safran repräsentirend	11,44— 4,86
Nat. II mit 10 % Griffeln . . .	13,61— 4,77
„ III „ 15 „ „ . . .	13,10— 5,10
„ IV äusserlich leicht beschwert	10,35— 6,26
„ V innerlich beschwert . . .	12,13— 9,93
„ VI stark beschwert ohne wesentliche Veränderung des äusseren Ansehens	12,24—20,05

Der natürliche Feuchtigkeitsgehalt eines getrockneten guten Safrans liegt zwischen $10\frac{1}{2}$—12 %, der Aschengehalt zwischen 4,5—5,5 %. Nach dem Wortlaut der Pharmakopoe ist übrigens nicht nur die von den gelben Griffeln befreite elegirte Waare officinell, sondern auch die den natürlichen Gehalt an Griffeln führende naturelle Waare.

Ueber *Surrogate des Safrans* berichteten S. Salvatori und C. Zay[1]). Ihre Mittheilungen beziehen sich hauptsächlich auf den Nachweis künstlicher Farbstoffe. Wolle fixirt aus den wässerigen Extracten in saurer Lösung die gelben Nitroderivate, während die Färbung des beigemischten wirklichen Safrans durch wiederholtes Auswaschen mit angesäuertem Wasser beseitigt wird. Durch wiederholte Behandlung mit Wolle kann man die künstlichen Farbstoffe vollständig entfernen, und wenn man dann die Wolle mit ammoniakalischem Wasser behandelt, so löst sich die Farbe auf und kann durch Eindampfen gewonnen und gereinigt werden. Die Lösung des Safrans wird durch Zusatz von Säuren oder Alkalien nicht merkbar verändert, nur in einiger Zeit ent-

1) Durch Chem. Centralbl. 1891, 387.

steht bei beiden Reagentien ein leichter Niederschlag, welcher sich aber leicht von dem ähnlichen bei künstlichen Farbstoffen unterscheiden lässt. Victoriagelb und Martiusgelb werden von Alkalien nicht verändert, geben aber mit Säuren einen weisslich gelben Niederschlag, welcher bei Victoriagelb aus einem bei 109—110° schmelzenden Dinitrokresol, bei Martiusgelb aus dem bei 138° schmelzenden Dinitro-α-naphtol besteht. Saures Naphtolgelb wird durch Alkalien nicht verändert und durch Säuren nicht gefällt, aus der sauren Lösung zieht Aether nichts aus. Wolle entzieht aber den Farbstoff vollständig. Pikrinsäure wird wenig angewendet und ist leicht zu entdecken. Aurantia, ebenfalls wenig angewendet, giebt in Lösung mit Säuren einen pomeranzengelben Niederschlag von Hexanitrodiphenylamin, welches bei 238° schmilzt und in Aether unlöslich ist. Isolirt man den künstlichen Farbstoff mittels Wolle oder wenn möglich mit Aether, so erhält man bei Nitroverbindungen die charakteristische Verpuffung auf Platinblech, welche übrigens schon häufig an dem Rohproduct wahrnehmbar ist. Die meisten der von den Verfassern untersuchten Safranproben enthielten grosse Mengen von Natriumchlorid und Sulfat, welche bei weiterer Untersuchung der Farbstoffe erst entfernt werden müssen. — Die Verfälschungen, von welchen bis jetzt die Rede war, betrafen Safran in Pulverform, aber auch der in Narbenfäden vorkommende Safran wird verfälscht. Neu ist die vollständig künstliche Reproduction des Safrans. Die Fäden einer Probe bestanden aus Gelatine, getränkt mit einem röthlichen Farbstoffe, dessen Natur sich nicht bestimmen liess.

Ausser den bekannten *Safranverfälschungen* haben Riches und Dunning[1]) noch folgende entdeckt: Blumenblätter des rothen Mohn, Splintstücke von Santelholz und andere Holzfasern, welche künstlich gefärbt werden. Von mineralischen Verfälschungen: Salze des Baryums, Calciums, Aluminiums, Natriums oder Kaliums, welche mit Hülfe von Honig oder Glycerin den Narben anhängen. Ricinusöl wird angewendet, um das Gewicht zu beschweren und dem Safran ein frischeres Ansehen zu verleihen. Die Verfälschungen sind leicht mit Hülfe des Mikroskopes und dadurch zu entdecken, dass man eine kleine Probe des Safrans in warmes Wasser wirft, wodurch entsprechende Veränderungen hervorgebracht werden. Der Feuchtigkeitsgehalt unverfälschter Sorten betrug 8,4 bis 10 %, der Aschengehalt 5 bis 5,2 %.

Von allen vorgeschlagenen Methoden zur *Erkennung der Beimengungen* verdient folgende sehr schnell auszuführende Prüfung wieder erwähnt zu werden: Man füllt ein Porzellanschälchen mit Wasser und wirft auf die Oberfläche desselben den zu untersuchenden Safran, indem man die einzelnen Narben möglichst auseinander breitet. Die Stigmata Croci umgeben sich sofort mit einem gelben Hof, während die künstlichen, meist mit Anilinfarbe

---

1) The Pharm. Era 1891, 108.

gefärbten Stoffe zu Boden sinken und farbige Streifen hinterlassen. Die Blumenblätter von Carthamus tinctorius sinken nicht unter, geben aber keinen Farbstoff ab [1]).

Safran von Algier (extra), ein neues Safransurrogat, stellt nach G. Posetto [2]) ein orangegelbes Pulver dar, welches im Geruch nur schwach an Safran erinnert. Es erzeugt auf der Zunge einen lebhaften Reiz und hinterlässt einen bitterlichen Geschmack. Das Pulver ist in Wasser löslich, ebenso in Alkohol, unlöslich in Aether. Auf dem Platinblech verknistert es wie eine Salpeterverbindung. Unter dem Mikroskop findet man neben Fragmenten mineralischer Substanzen von unbestimmter Form Spuren von echtem Safran. Die wässerige Lösung giebt mit einer Mineralsäure versetzt sofort einen gelblich-weissen Niederschlag. Die weitere chemische Untersuchung ergab, dass der algerische Safran aus einem Gemenge von sog. Martiusgelb und Tropaeolin 000 No. 2 mit einer geringen Beimengung von Crocin besteht. — Zum Nachweise dieses Farbstoffgemisches in Teigwaaren stellt man einen alkoholischen Auszug dar und identificiert in dem Abdampfungsrückstand die verschiedenen Farbstoffe etc.

Collardot [3]) fand im Safran Fäden von Zwiebelschalen, künstlich gefärbt, und Pulver von Capsicum annuum zur Verfälschung des Safrans benutzt; als Bindemittel scheint Honig benutzt zu sein. Das Paprikapulver war zu 60 bis 70 % vorhanden.

Labiatae.

Hedeoma pulegioides P., Frauenminze, ist eine in Nordamerika sehr gewöhnliche Melisse, welche dort in der Hausmedicin ausgedehnteste Verwendung findet. Trotz der vielfachen Verwendung zur Darstellung des Oeles wird die Pflanze nicht cultivirt, sondern von alten Feldern und Schutthaufen, wo sie vielfach vorkommt, gesammelt. Dass sie nicht cultivirt werden kann, wie W. Hayne [4]) aus dem Umstande schliesst, dass man häufig auf Feldern, die in einem Jahre fast ganz damit bedeckt sind, im folgenden Jahre kein einziges Exemplar finde, ist sehr zweifelhaft. Hedeoma pulegioides ist ein stark aromatisches Kraut von 10 bis 15 Zoll Höhe, das stets an trockenen Stellen am besten gedeiht und am meisten Oel liefert, welches am reichlichsten in der Zeit der Blüthe, im August, vorhanden ist und dessen Gehalt zwischen 0,5 und 1 % wechselt. In Ohio, wo das Oel in Mengen producirt wird, sind die Destillationseinrichtungen sehr primitiv, meist tragbar, so dass, wenn die Vegetation an einer Stelle erschöpft ist, der Apparat leicht an einen anderen Ort transportirt werden kann. — Frisches Hedeomaöl ist farblos, doch wird es unter dem Ein-

1) L'Union Pharm. 1891, 246. 2) Zeitschr. f. Nahr.-Unters. und Hyg. 1891, 45. 3) L'Union pharmac. 1891, 294 durch Pharm. Ztg. 1891, 666. 4) Americ. Journ. of Pharm. 1891, 477 durch Pharm.-Ztg. 1891, 763.

fluss von Luft und Licht dunkel und klebrig. (Siehe auch Aetherische Oele.)

Lavandula. Ueber *Lavendel und dessen Varietäten* von J. Ch. Sawer[1]). Die Heimath dieser Labiate sind die Länder des Mittelmeergebietes. Es sind dort an bergigen Abhängen wachsend 8 bis 12 verschiedene Arten bestimmt worden. Die drei hervorragendsten sind L. vera, L. spica und L. Stoechas, unter denen wieder L. vera die erste Stelle einnimmt. Ihr Standort ist an unfruchtbaren Hügeln und steinigen Abhängen der Berge der Provence und Dauphiné bis zu einer Höhe von 4500 Fuss über dem Meeresspiegel. Dieselben Standorte besitzt Lavendula spica, welche sich durch einen schlafferen Habitus von L. vera unterscheidet. Die Aehren sind dichter und kürzer, die Blüthenblätter lanzettlich, und ausserdem sind fast pfriemförmige Deckblätter vorhanden. Das ätherische Oel ist dunkler wie das von L. vera und besitzt einen weniger angenehmen Geruch. Die grösste Wichtigkeit besitzt natürlich die in England cultivirte, durch die Feinheit ihres Oeles ausgezeichnete Varietät der Lavendula vera. Dieselbe ist charakterisirt durch Sternhaare, welche Kelch und Krone bedecken und zwischen welchen die glänzenden Oeldrüsen eingebettet sind. L. vera wurde botanisch festgestellt 1541, in England eingeführt 1568. Sie bietet ein recht bemerkenswerthes Beispiel, sich einem so fremden Klima anzupassen. Andererseits scheinen die Witterungs- und Bodenverhältnisse Englands für Labiaten ausserordentlich günstig zu sein. Ein Versuch, die Sprösslinge englischer L. vera im südlichen Frankreich zu cultiviren, ist gänzlich misslungen, da das ätherische Oel nicht im entferntesten den Grad der Feinheit erreichte, wie das der englischen Pflanzen.

Ueber *Lavendel, seine Cultur und Destillation* machte Sawer[2]) weiterhin Mittheilungen. Die hauptsächlichsten Lavendelplantagen sind in den Districten von Mitcham, Carshalton und Beddington in Surrey, Hitchin in Hertfordshire, Grove Ferry bei Canterbury in Kent und Patcham in Sussex.

Stachys affinis Bunge. Angesichts der immer mehr als Gemüse in Aufnahme kommenden Knöllchen von Stachys tuberifera Ndn., Crosnes du Japon, weist Fristedt[3]) darauf hin, dass Stachys affinis Bunge mit Stachys tuberifera identisch ist. Es ist übrigens nicht die einzige Labiate, welche stärkemehlhaltige Knollen liefert. Nicht nur Molucella tuberosa Pa., in der Tartarei, Nepeta madagascarensis Lam. auf Madagascar und Phlomis tuberosa im südöstlichen Europa haben solche, sondern auch die in Schweden „Schweineknolle" genannte Stachys palustris. Fristedt hebt hervor, dass schon 1806 Retzino in seiner Flora oeconomica diese Pflanze als Nothfutterstoff empfahl. Man hat sie

1) The Chemist and Drugg. 1891, 308. 2) The Chem. and Drugg. 1891, 397. 3) Upsala Läkare förenings foerhandl. 1891, 195 durch Pharm. Post. 1891, 24, 606.

auch in England cultivirt, und die Wurzel nach Art von Spargel gegessen. Nach Blois enthalten die Knollen von Stachys affinis in frischem Zustande in 100 Th. 16,57 Kohlehydrate, 1,50 Proteïnstoffe und 0,28 Fett, getrocknet 76,61 Kohlehydrate, 6,68 Proteïnstoffe und 0,82 Fett.

Stachys tuberifera. Ueber die *Stachyose* siehe unter Kohlehydrate.

Lauraceae.

Cinnamomum Cassia Blume. Ueber den *Ursprung des Steinzellenringes der Zimtrinden* hat Perrot[1]) Studien angestellt. Untersucht man einen jungen Stamm von Cinnamomum, so findet man einen centralen Cylinder, aus zahlreichen schmalen Bastbündeln gebildet und von einem Pericyclus aus mehreren Zelllagen umgeben. Die Rinde besteht aus einem Rindenparenchym, in welchem hier und da dicke Zellen mit farblosem, schleimigem, gerbsäurefreiem Inhalt liegen, und wird nach innen durch eine Endodermis begrenzt, die sich leicht durch das darin enthaltene Amylum charakterisirt. Verfolgt man die Entwicklung dieses Stammes, so bemerkt man, dass die secundären Bildungen frühzeitig auftreten, und man sieht bald im Pericyclus, namentlich den Bastbündeln gegenüber, einzelne sich verdickende Zellen. Während des Wachsthums des Stammes gruppiren sich diese Zellen und bilden Inseln, die sich zu einem fest geschlossenen Ringe vereinigen. Dieser Ring wird in dem Maasse, wie sich die Zellen mehr und mehr sclerificiren, immer dicker. Bei Cinnamomum aromaticum N. v. E. macht sich die Verdickung früher, rascher und continuirlicher geltend als bei Cinnamomum ceylanicum. In allen Zimmtröhren stammt der Sclerenchymring vom Pericyclus ab und wenn man von den schlechten Sorten, bei denen der Kork nicht entfernt wurde, absieht, so besteht die Zimmtrinde aus dem Pericyclus und dem primären und secundären Baste.

Ueber *Verfälschung des Zimtpulvers* s. Chemie der Nahrungs- und Genussmittel.

Laurus Camphora L. wird in *Florida* mit Erfolg cultivirt. Der Geruch des gereinigten Kamphers ist von dem des gewöhnlichen etwas verschieden, stimmt aber nach Entfernung des flüchtigen Oeles mit dem des japanischen Kamphers überein [2]).

Ueber die *Kamphergewinnung auf Formosa* liegt ein Bericht vor von Konsul Warren [3]).

Der kürzlich an den Londoner Markt gelangte raffinirte *japanische Kampher* hat Tafelform von 9 Zoll im Quadrat und $^{11}/_{16}$ Zoll Dicke. Derselbe ist farblos und durchscheinend, aber nicht von so zäher Beschaffenheit wie der englische Kampher, so

---

1) Journ. de Ph. et de Ch. 1890, II, 426 durch Pharm. Ztg. 1891, 36, 126.
2) The Pharm. Journ. and Transact. 1891, No. 1095, 1153.
3) The Pharm. Journ. and Transact. 1891, No. 1094, 1137; siehe auch Repertor. der Pharm. 1891. 110 und Pharm. Ztg. 1891, 508.

dass er beim Schneiden in krystallinische Klümpchen zerbröckelt. Er sublimirt ohne Rückstand und ist in rektificirtem Alkohol klar löslich. Die Abwesenheit eines Terpentingeruches und der Chlorreaction schliesst die Möglichkeit einer Beimischung von künstlichem Kampher aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 175° C. Der Mangel an Zähigkeit dürfte für viele Präparate vortheilhaft sein, allein es wird doch die Beschaffenheit des englischen Kamphers, welche das Resultat vieler Versuche ist, vorgezogen. Jedenfalls aber wird die aufblühende japanische Kampherraffinerie der europäischen starke Conkurrenz machen [1]).

Lindera sericea. Ueber *Kuro-moji-Oel* s. Aetherische Oele.

Sassafras Guesianum. Die als Massoyrinde im Handel befindliche Droge stammt nach Neumann Wender [2]) nicht, wie bisher allgemein angenommen wurde, von Cinnamomum Kiamis Nees ab, sondern wahrscheinlich ist Sassafras Guesianum oder Massoia aromatica als Stammpflanze zu betrachten. Die Rinde, aus welcher die Firma Schimmel & Co. das Massoyrindenöl darstellt, ist folgendermaassen charakterisirt. Sie bildet grosse, schwach gewölbte, circa 8 mm dicke Stücke von zimtbrauner Farbe und besitzt einen sehr starken, an Nelken, Muskatnuss und Anis erinnernden Geruch und einen gewürzhaft aromatischen Geschmack. Die Rinde ruft beim Kauen ein vorübergehend brennendes Gefühl auf der Zunge hervor. Die Rinde von Cinnamomum Kiamis Nees kommt im Handel in einer ähnlichen Form vor wie die Rinde von Cinnamomum Zeylanicum. Die Massoyrinde ist aussen graubraun, mit zahlreichen Flechtenresten bedeckt, die ihre Mycelschläuche bis tief in das innere Gewebe der Rinde entsenden. Von innen ist dieselbe dunkelbraun, zart längsfaserig. Am Querschnitt lassen sich drei Schichten unterscheiden: eine sehr dünne hellbraune Korkschicht, an die sich eine dunkelbraune, circa 1 mm dicke Schicht anschliesst, die an einzelnen Stellen 2 bis 3 mm tief in den inneren zimtbraunen, 6 bis 7 mm dicken Theil der Rinde hineinragt. Eine aus hellbraunen, weisslichen Flecken und Punkten bestehende Zone trennt die dunkelbraune Mittelrinde von der zimtbraunen Innenrinde. In ihrem anatomischen Bau stimmt die Rinde mit demjenigen der Lauraceenrinden vollständig überein. Das aus der Massoyrinde gewonnene ätherische Oel besitzt einen angenehmen, aromatischen, ziemlich intensiven Geruch, der an Nelken und Muskatnuss erinnert. Die Rinde enthält circa 7 % ätherisches Oel, welches ein spec. Gewicht von 1,04 hat und zwischen 200 bis 300° siedet. Es enthält circa 75 % Eugenol. Der in Natronlauge unlösliche Theil des Oeles siedet zwischen 210 bis 245° und enthält unter anderem auch Safrol. Das in dem Berichte von Schimmel & Co. unter den Neuheiten angeführte Mosoiblüthenöl hat mit der Massoyrinde

1) The Chem. and Drugg. 1891, No. 597, Vol. 39, 485.
2) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1891, 2.

nichts gemein; es wird aus trockenen Kanangablüthen gewonnen, die von den Eingeborenen auf Samoi „Mosoi" genannt werden.

Sassafras officinale. Ueber die *Bereitung des Sassafrasöles* in den südlichen Staaten Nordamerikas [1]).

Lichenes.

Ueber eine während eines reichlichen Schauers bei Merdin und Diabekr in Vorderasien niedergefallene *Manna* berichtete die Zeitschrift La Nature [2]). Es handelt sich um die Flechte *Lecanora esculenta,* welche aussen gelbe, innen weisse Becher bildet. Man hat sie gesammelt und zu einem Brot verbacken, welches von guter Beschaffenheit und leicht verdaulich war.

Liliaceae.

Ueber die *Abstammung der Aloë von Aloë Lam. ferox* (Ph. G. III.) sind nach F. A. Flückiger [3]) jetzt berechtigte Zweifel entstanden, welche nur durch genauere Untersuchungen der Aloë-Gewinnung an Ort und Stelle gehoben werden könnten. Ursprünglich wurde von Hanbury durch die Mittheilung eines Kolonisten in Ost-Somerset im Caplande, Peter Mac-Own, Aloë ferox als die Stammpflanze einer guten Kapaloë bezeichnet. Ebenso wird in dem deutschen Handelsarchiv von 1888, S. 37 berichtet, dass A. ferox die beste, A. africana eine beinahe ebenso gute, A. plicatilis eine weniger geschätzte Waare gebe. Da die letztere Art mehr im westlichen Theile des Kaplandes, in Paarl und Stellenbosch, die beiden andern Arten vorzüglich im Osten wachsen, so durfte füglich in der Mittheilung des Handelsarchives eine neue Bestätigung der Annahme erblickt werden, welcher Aloë ferox eine Stelle in der neuen Ausgabe der Pharmakopöe zu verdanken hat. In jüngster Zeit wurde nun von Wood in dem „Bulletin of miscellaneous information" 1890, No. 44 die Mittheilung gemacht, dass im nördlichen Hafen des Natallandes, Greytown eine Aloë ausgeführt werde, welche man dort aus A. ferox bereite. Es wäre dies die Natalaloë, welche in der Pharmakographia als zum medicinischen Gebrauch ungeeignet bezeichnet wird und deren Stammpflanze den Verfassern der Pharmakographia unbekannt war. Die von Wood beschriebene Aloë erwies sich nun in der That als Natalaloë und gab die Reactionen des Nataloïns. Wenn die Angaben dieses Verfassers richtig sind, dann ist es undenkbar, dass A. ferox im Stande wäre, zwei so durchaus verschiedene Substanzen zu liefern, wie die ganz krystallinische Natalaloë einerseits und die durchscheinende, vollständig amorphe Aloë lucida, die gemeine Kapaloë andererseits. Hiernach müsste also wohl Aloë ferox als Stammpflanze der letztgenannten Droge gestrichen werden. Man sieht, dass eine grosse Lücke in unserer botanischen und chemischen Kenntniss der Aloëarten auszufüllen

---

1) Pharm. Journ. Tr. 1891, No. 1121, 492. 2) durch Pharm. Ztg 1891, 36, 173. 3) Archiv d. Pharm. 1891, 229, 121.

ist, namentlich derjenigen, welche am Kap cultivirt werden. Gleichzeitig erwähnt der Verf., dass in der grossen Ausstellung Indiens in London 3 Aloë-Sorten vom Kap vertreten waren. Die beste wurde der A. ferox zugeschrieben, eine Barbadosaloë von sehr milder Wirkung, welche namentlich von den Kolonisten angewendet wird, der A. plicatilis u. die dritte Sorte war ohne Benennung der Stammpflanze angeführt.

Auf Grund einer neuen chemischen Studie von Brainridge hält Holmes [1]) es für wahrscheinlich, dass die *Natal-Aloë* nicht von einer und derselben Aloëart abstammt und dass für die weisse Natal-Aloë nicht, wie noch J. Medley Wood annahm, Aloë ferox, sondern Aloë socotorina Lam. als Stammpflanze anzusehen ist. Bestimmt verschieden ist eine 1885 nach London geschickte Aloë aus einer Pflanze, in welcher Holmes Aloë platylepis Baker erkannte, indem sowohl diese Aloë als der Saft der fraglichen Art sich mit Salpetersäure smaragdgrün färben, was andere Natal-Aloë nicht thut, und keine der diesen zukommenden Farbenreactionen mit Schwefelsäure und Dampf von Salpetersäure liefert. Ferner ist als festgestellt anzusehen, dass ausser der auch als Cap-Leber-Aloë bezeichneten gewöhnlichen opaken Natal-Aloë noch eine Aloë lucida aus Natal vorkommt, und dass die Farbenreactionen beider Sorten mit denen des Saftes von A. socotorina (karmoisinrothe Färbung mit HNO_3, Blaufärbung mit H_2SO_4 und HNO_3-Dämpfen) übereinstimmen, dagegen nicht mit denjenigen von Aloë ferox.

Die drei Productions- oder vielmehr Export-Centren von Aloë lieferten nach Gehe & Co. [2]) in den Jahren 1886 bis 1891 jährlich im Durchschnitt ungefähr die folgenden Quantitäten: Bombay 50,000, Südafrika (Kapstadt) 300,000, Curaçao und Barbados 170,000 kg. — Die Bombay-Aloë stammt hauptsächlich von der auf den Kalkplateaus von Socotra weitverbreiteten Aloë Perryi, welche die Socotra-Aloë des Handels liefert; die Südafrikanische angeblich von A. ferox L., sowie Aloë Africana Mill., und die Westindische von A. vulgaris Lam. ab. Auf dem Europäischen Continente kommt meistens die Cap-Aloë zur Verwendung, und auch im Deutschen Arzneibuche ist die Droge als der eingekochte Saft der Blätter hauptsächlich von A. ferox und A. Africana bezeichnet. Ausser dieser, der gewöhnlichen Aloë capensis lucida, kommt nun in Natal eine Aloë vor, die jener ganz unähnlich, von grauer Farbe und nicht durchscheinend ist und einen krystallinischen Bestandtheil enthält. Nach neueren in Kew angestellten Versuchen stammt dieselbe bestimmt von Aloë ferox Lam. ab; es wird also die vollständig amorphe und glänzende Cap-Aloë nicht mehr von dieser Species hergeleitet werden können.

H. Meyer [3]) hat einige *Aloësorten,* A. Barbados, A. Cu-

---

1) The Pharm. Journ. and Transact. 1891, 898 durch Pharm. Ztg. 1891, 382. 2) Handelsber. 1891, Sept. S. 5. 3) Therap. Monatsh. 1891, 405; s. auch diese Berichte 1890, 490.

raçao und A. hepatica Natal chemisch von Groenewald und physiologisch von G. Balster untersuchen lassen. Darnach enthalten Barbados- und Curaçao-Aloë ein identisches Aloïn, erstere zu 10, letztere zu 16 %. Dieses Aloïn $C_{16}H_{16}O_{17}$ bildet blassgelbe, nadelförmige, bei 147° schmelzende Krystalle; es ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, Essigäther löst etwa $^1/_{25}$ seines Gewichts; Chloroform, Aether und Benzol lösen nur Spuren. Die Natal-Aloë liefert etwa 14 % eines bei 210° unter Zersetzung schmelzenden Aloïns $C_{24}H_{26}O_{10}$, welches von Wasser selbst in der Siedehitze fast garnicht aufgenommen wird, sich dagegen in 70 Th. siedenden Alkohols, in etwa 120 Th. Eisessig und sehr leicht in Natronlauge löst. — Barbados-Aloïn wirkt sowohl innerlich als auch subcutan (in Formamid gelöst) applicirt sicher abführend. Die Dosis scheint für beide Anwendungsweisen annähernd die gleiche zu sein, was wohl darauf zurückzuführen sein dürfte, dass das Aloïn unter allen Umständen der Hauptmenge nach in den Darm gelangt und durch diesen aus dem Organismus ausgeschieden wird. Sowohl nach innerlicher als auch bei subcutaner Anwendung lässt sich Aloïn, und auch nicht einmal immer, nur in Spuren im Urin nachweisen. Da das späte Eintreten der Wirkung es wahrscheinlich macht, dass nicht das Aloïn selbst, sondern ein im Darm sich allmälig bildendes Zersetzungsproduct die abführende Wirkung bedingt, wurden Versuche mit Zusatz von Alkalien und Ferrosulfat gemacht, deren Ergebnisse diese Annahme zu bestätigen scheinen (und die Anwendung der Aloë in Form der Pilul. aloëticae ferrat. rechtfertigen). Ebenso kräftig abführend wie das Aloïn wirkt das Harz der Barbados-Aloë, d. h. der nach der Gewinnung des Aloïns bleibende Rückstand. Das Triacetaloïn wirkt ebenso stark abführend wie das Aloïn und dürfte, weil geschmacklos und nicht zersetzlich, für die praktische Anwendung geeignet sein. Die Bestimmung des deutschen Arzneibuches, nur Aloë lucida zu verwenden, dürfte nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung kaum noch zu billigen sein. — Das Natalaloïn wirkt bei Hunden und Katzen erst in verhältnissmässig grossen Dosen, mit einem Zusatz von Alkalien dagegen auch in kleinen Gaben und dann scheinbar noch energischer abführend als Barbados-Aloïn. Beim Menschen dagegen erwies sich Natalaloïn sowohl ohne als auch mit Zusatz von Alkalien unwirksam.

Aletris farinosa Michx. Das *Rhizom* wird in Nordamerika als volksthümliches Heilmittel gegen verschiedene Erkrankungen des Uterus angewendet. Das Rhizom ist ungefähr 1 bis $1^1/_2$ Zoll lang und besteht aus ca. 6 Internodien. Es ist aussen graubraun, besitzt einen weissen, mehligen Bruch, ist geruchlos, von bitterem Geschmack. Die Droge wird meist in Pulverform gegeben, und zwar zu 0,6 g, doch ist ein Fluidextract vorzuziehen [1]).

Chlorogalum pomeridianum Kth., die Seifenpflanze von Cali-

1) The Chemist and Drugg. 1891, 277.

fornien, wächst in Thälern und am Fusse von Hügeln der Pacificküste von Oregon bis Centralamerika. In Californien findet sie sich häufig an Stellen vom oberen Sakramento bis Monterey und St. Barbara. Die Pflanze ist 1—3 Fuss hoch, wenig beblättert; ihre Blätter sind linear, etwas fleischig, fusslang und $^1/_2$ Zoll breit, die Blüthe weiss, mit purpurnen Adern versehen, ihre 6 Segmente 8—10 Linien lang. Die zum Waschen benutzte eirunde Zwiebel hat 1—4 Zoll im Durchmesser und ist etwa 4 Zoll lang; sie besteht nach H. Trimble[1]) aus innen dicken und fleischigen, aussen dünnen und trocknen Häuten; die Aussenfläche ist von einer dicken Hülle grober, brauner Fasern umgeben, welche leicht und elastisch sind und an Kokosfasern erinnern, auch von den Chinesen Californiens zum Ausstopfen von Kissen benutzt werden. Diese Fasern fehlen den Zwiebeln der beiden anderen in Californien heimischen Spezies von Chlorogalum, die vermuthlich als Seifenwurzel in ähnlicher Weise zu gebrauchen sind. Absolut trocken enthält die Zwiebel 6,95 % Saponin.

Dracaena. Nach Treub giebt es, wie Holmes[2]) mittheilt, auf Borneo drei Formen von *Drachenblut,* platte Kuchen, kleine Kuchen von 3—7 Zoll Länge und lange Röhren. Diese drei Sorten scheinen nach der abweichenden Form der Früchte von drei verschiedenen Arten Calamus (Palmae) abzustammen. Die kleinsten Früchte geben das beste und theuerste Drachenblut, das als Djermang Mundai in den Handel kommt. Das Röhrendrachenblut kommt von den Calamus mit den grössten Früchten und heisst Djernang Kuku. Dieses wird stets mit dem Milchsafte von Garcinia parvifolia Miq. gemischt.

Schoenocaulon officinale A. Gray. Ueber das *Fett und ein ätherisches Oel der Sabadillsamen* berichtete E. Opitz[3]). In dem vom ätherischen Oel befreiten Fette ist eine flüchtige Fettsäure nicht vorhanden. Das Sabadillfett enthält eine auffallend hohe Menge (4,12 %) Cholesterin und dürfte bei seiner augenblicklichen Werthlosigkeit ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Cholesterindarstellung sein. Die quantitative Zusammensetzung des Sabadillfettes entspricht folgenden Werthen: Oelsäure 50, Palmitinsäure 36,3, Cholesterin 4,12, Glycerin 9,55 %. — Das ätherische Oel enthält eine nicht näher zu bestimmende Fettsäure, ein Gemisch der niederen Aldehyde der Fettsäuren vom Formaldehyd bis zum Butylaldehyd, ein Polyterpen, Veratrumsäure und Oxymyristinsäure. Beide Säuren sind mit Aethyl- bezw. Methylalkohol verestert.

Ueber *neue Alkaloïde der Sabadillsamen* s. Alkaloïde.

Sarsaparilla. In einer mit Uebersichtstabelle und vielen instructiven, detaillirten Zeichnungen versehenen Arbeit kommt E. M. Dworák[4]) zu dem Ergebniss, dass eine bestimmte

1) Americ. Journ. of Ph. 1890, 598 durch Ph. Ztg. 1891, 36, 126.
2) Pharm. Journ. and Transact. 1891, 518 durch Pharm. Ztg. 1891, 126.
3) Chem. Ztg. 1891, 228. 4) Pharm. Post 1891, 24, 557.

Unterscheidung der jetzt im Handel vorkommenden zwei Sarsaparillasorten (Honduras und Veracruz) nach äusseren Merkmalen unmöglich ist. Denn obwohl man im allgemeinen sagen könnte, die Honduras sei gelbbraun oder graubraun, die Vera-Cruz dagegen röthlich-gelb bis rothbraun, die erstere dünner als die letztere, so sind doch die Unterschiede so ineinander gehend, dass man darin kein für die Diagnose der beiden Wurzeln brauchbares Merkmal besitzt. Es fand sich, dass unter den untersuchten Proben gerade eine Honduras den grössten Durchmesser besass. In der Quellung und dem Verhältniss der Rindendicke zur Dicke der ganzen Wurzel ist auch kein unterscheidendes Merkmal gegeben. Die Eintheilung der Sarsaparilla in fette und magere Sorten, d. h. solche, die an der Luft getrocknet sind und in Folge dessen unverquollene Stärkekörner haben, und solche, die bei erhöhter Temperatur getrocknet wurden und daher zu Kleisterballen verquollene Stärke besitzen, ist eine nicht zutreffende, denn es fanden sich sowohl in der Honduras, als auch in der Vera-Cruz Sorten vor, welche Stärkekörner allein, andere, welche Kleisterklumpen allein und solche, welche neben verkleisterter auch noch unversehrte Stärke enthielten, diese letztere entweder im kollabierten oder im erhaltenen Parenchym. Der Bau der Epidermis und der Haare ist auch von keiner Bedeutung, ausgenommen bei zwei Proben, welche die Oberhautzellen meist schüsselförmig eingebogen zeigten. Die Haare sind überall von gleicher Form und Grösse. Das einzige charakteristische Merkmal beider Sarsaparillasorten besteht im Bau des Hypoderms und der Endodermis. Bei der Honduras wird das Hypoderm aus 2 bis 3 Reihen nach aussen stark verdickter Zellen gebildet, deren Verdickung mit jeder Zellreihe nach innen abnimmt. Poren sind spärlich an der ersten, Schichtung an allen drei Schichten zu erkennen. Das Lumen der verdickten Zellen ist relativ gross und nicht dreieckig. Bei der Vera-Cruz ist das Hypoderm aus 4 bis 5 Zellreihen zusammengesetzt. Auch hier ist die Verdickung eine nach aussen zu stärkere, und zwar ist dies noch mehr als bei der Honduras der Fall. Die Verdickung nimmt auch mit jeder Zellreihe nach innen zu ab, doch sind die beiden ersten Schichten sehr stark und charakteristisch verdickt, mit Poren und deutlicher Schichtung versehen. Das relativ kleine Lumen ist von meist dreieckiger Form. Die Endodermis der Honduras besteht aus mehr oder minder quadratischen oder tangential gestreckten Zellen, welche gleichmässig oder nach innen zu wenig stärker verdickt sind. Bei der Vera-Cruz dagegen sind diese Zellen mehr radial gestreckt, die Verdickung nimmt nach innen hin zu. Poren und Schichtung sind an beiden Sorten sichtbar.

Xanthorrhoea. Ueber *Grasbaumgummi,* das Product von etwa 12 Xanthorrhoeaspecies, berichtete H. Maiden [1]). Um das Harz

1) Pharm. Journ. and Transact. 1891, No. 1084, 902—906.

zu gewinnen, werden die Stämme abgeholzt, mit einem kräftigen Flegel zerschlagen und dann die holzigen Theile weggesiebt. Auf solche Weise gewonnenes Gummi enthält selbstverständlich eine Masse Holztheile und müsste behufs zweckentsprechender Reinigung geschmolzen und durch ein wollenes Tuch filtrirt werden. Leider erfährt es dieselbe nicht. Das Präparat kann bei der Darstellung gewöhnlicher Siegellacke lukrative Verwendung finden, chinesische Polirer benutzen es statt Schellack, wenn es auch als dessen Substitut sich weniger eignet, da es zuerst etwas klebrig, dann zu spröde wird und leicht von seiner Unterlage abbröckelt. Man mischt es deshalb zu Fournierzwecken mit gewöhnlichem Harz und Schellack und sollen beispielsweise 1 Gallone Methylalkohol, 2½ Pfund Grasbaumgummi und ½ Pfund Schellack einen vortrefflichen Lackspiritus geben. Das Xanthorrhoeaharz findet auch Verwendung zum Verdichten der Kähne und Fässer, es präservirt das Holz in ganz ausgezeichneter Weise. Seine Verwendung in der Kerzenfabrikation dürfte grosse Aussicht haben, denn es brennt mit heller Flamme und ist in allen Verhältnissen mit Fetten leicht mischbar. In der Medicin dagegen hat das Harz bis jetzt wenig Verwendung gefunden. Fish in Boston empfahl es in Tincturform und in Verbindung mit Opium gegen die Nachtschweisse der Phthisiker und gegen chronische Diarrhöen. In der Parfümeriefabrikation wird es den Xanthorrhoearten schwer halten, gegen Benzoegummi, Styrax, Peru- und Tolubalsam aufzukommen, wiewohl die meisten Xanthorrhoeharze benzoësäurehaltig sind und beim Verbrennen echten Wohlgeruch von sich geben. Jedenfalls aber würden sie bei stärkerem Export nach Europa dort vielseitige Verwendung erfahren. — Von allen Xanthorrhoeaarten wird die in Neusüdwales und Queensland heimische X. hastilis Sm. zuerst erwähnt. Die Eingeborenen benutzen das Harz derselben zu Cementirungen. Dasselbe besitzt einen süssen, der Benzoë ähnlichen Geruch, der sich beim Pulvern wesentlich verstärkt; es bricht leicht und lässt sich ebenso leicht pulvern. Der Bruch ist glänzend; im gepulverten Zustand ähnelt dieses Harz dem Gummigutt, und erleidet am Lichte einen Farbenwechsel. Es knirscht zwischen den Zähnen, färbt den Speichel gelb, schmeckt nach Benzoë, schmilzt in kochendem Wasser, trübt dasselbe und färbt es gelb. Petroleumäther entzieht ihm 1 % und n. a. ist dies ein wohlriechender Körper, Alkohol dagegen 94,6 %. Beim Abdampfen der alkoholischen Lösung schiessen schöne, federartige Krystalle von Benzoësäure an. Das so gereinigte Harz schmilzt bei 97,7° C. — Ein anderes Muster hatte einen niederen Schmelzpunkt; Petroläther entzog diesem 2 % einer bloss gefärbten, klebrigen, wahrscheinlich aus ätherischen Oelen und Harz bestehenden Substanz. Das Harz der Xanthorrhoea hastilis ist von früheren Forschern schon mehrmals untersucht worden, die Untersuchungen sind jedoch so alt, dass eine erneute Bedürfniss ist. — Eine andere „Grasbaumgummi“ liefernde Pflanze ist die an demselben Verbreitungsbezirke, wie die vorher-

gebende heimische X. arborea R. Br. Das Product besteht aus derben, concentrischen, mit Blättern vermischten Stücken, deren Farbe vom purpurbraunen bis zum karminrothen spielt. Es lässt sich leicht in ein Terra siena braunes, zartes Pulver bringen, das einen schwach aromatischen Geruch zeigt, und leicht nach Benzoësäure schmeckt. Petroleumäther löst 8 %, Alkohol 94,2 % dieser Waare. Auch deren alkoholische Lösung lässt beim Abdampfen Benzoësäurekrystalle anschiessen, jedoch in weit geringerem Maasse als die des „Gummis" der Xanthorrhoea hastilis. — Die dritte, in Betracht kommende Pflanze ist X. australis R. Br., in Tasmanien und Victoria heimisch. Es findet sich im Innern der Stammpflanze in unregelmässigen, fast kugelartigen Massen und exsudirt auch in Form dicker und grosser Thränen aus den Wurzeln, bildet eine dunkelrothe, zu Pulver leicht zerreibliche Masse. Einzelne Stücke zeichnen sich durch wunderschöne, rubinrothe Färbung aus, beim Schmelzen geben sie nach Benzoësäure riechende Dämpfe von sich, im geschmolzenen Zustand ähnelt dieses Harz sehr dem Drachenblute. Seine Lösungen sind heller als die der anderen Xanthorrhoeaharze, beinahe gelblich; es löst sich in Alkohol und mit Ausnahme von dem des Eucal. amygdalina in sämmtlichen ätherischen Eucalyptusölen. Aether löst es nur theilweise, der zurückbleibende Theil ist von weit rötherer Färbung als der gelöste; Terpenthinöl übt keine lösende Eigenschaft auf die Droge aus. — Ferner kommt in Betracht X. Preissii, X. Drummondii, im Westen Australiens heimisch. Die 20 bis 30 Fuss hohe Pflanze soll mehr Harz, als alle anderen Arten liefern, ein Baum durchschnittlich 45 Pfund. Dasselbe ist sehr zäh und liefert eine gelbe Farbe, mit der sich die Wilden den Körper beschmieren. Man hat erfolgreiche Versuche angestellt, aus gleichen Gewichtstheilen Harz und Blätter Leuchtgas zu gewinnen. Dasselbe hat ein specifisches Gewicht von 0,888, nebenbei gewinnt man Theer und Coaks. Das Gaslicht übertrifft an Helligkeit das aus Steinkohlengas. — Zuletzt erwähnen wir noch X. tateana; einheimisch auf der Kangarooinsel und in Südaustralien. Sie liefert ein holziges, hohlblasiges Harz, das mit grosser Leichtigkeit bricht und leicht gepulvert werden kann. Der frische Bruch ist glänzend, von hochrother Farbe, während das Pulver chromfarben ist. Die Droge hat keinerlei Geruch, in gepulvertem Zustand giebt sie an kaltes Wasser etwas Farbstoff ab, heissem ertheilt sie eine blutrothe Färbung und trübt es. Petroleumäther löst nur 1 % eines farb- und geruchlosen Harzes, rectificirter Weingeist löst den Rest, und besteht die Lösung aus einer prächtig rothen Flüssigkeit, die beim Abdampfen ebenfalls Benzoësäurekrystalle ausscheidet.

Linaceae.

Linum usitatissimum L. Der von A. Jorissen und E. Hairs[1]) geführte Nachweis des *Vorhandenseins eines amygdalin-*

1) Pharm. Post 1891, Aug. 23 durch Pharm. Ztg. 1891, 666.

ähnlichen Körpers in den Keimen von L. usitatissimum liefert einen weiteren Beleg für die den bisherigen Annahmen entgegengesetzte weite Verbreitung der Blausäure im Pflanzenreich. Der in farblosen, concentrisch gruppirten Nadeln erhaltene Körper, das *Linamarin* schmeckt kühlend und stark bitter und liefert bei Behandlung mit einer Leinsamenemulsion Zucker und Cyanwasserstoffsäure, jedoch ohne Bildung von Bittermandelöl. Von Emulsin aus süssen Mandeln wird er nicht beeinflusst. Linamarin unterscheidet sich ausserdem vom Amygdalin dadurch, dass es bei 120° kein Wasser verliert, bei 134° schmilzt, mit conc. Schwefelsäure keine Farbenreaction giebt und mehr Stickstoff enthält.

Lobeliaceae.

Lobelia purpurascens ist Maiden[1]) von Port Macario als ein neues Specificum gegen Schlangenbiss zugesandt worden.

Lobelia laxiflora H. B. K. var. angustifolia DC. Notes for a study of its physiological and therapeutical action von Fernando Altamarine[2]).

Loganiaceae.

Gelsemium sempervirens P. und sein Alkaloïd, das *Gelsemin*, sind starke Gifte des Cerebrospinalsystems, besonders für die Nervenstränge des Herzens und der Respirationsorgane. Unter der Einwirkung dieser Droge werden sowohl warm- wie kaltblütige Thiere träge und starr und später gelähmt. Es tritt gewöhnlich ein eigenthümliches Zucken der Muskeln auf, welchem tetanusartige Bewegungen folgen, die sich nach einer Ruhepause wiederholen. Diese Erscheinung des Tetanus ist indessen von derjenigen des Strychnins verschieden. Dieselbe ist begleitet von einem Verlust der Reflexbewegungen und unregelmässiger Athmung. Die englischen und amerikanischen Aerzte rühmen die vorzügliche therapeutische Wirkung dieser Droge bei Facialneuralgie, Gesichtsschmerz etc., halten dieselbe also für ein vorzügliches Antineuralgicum. Die Dosis beträgt 2 bis 20 Tropfen der Tinctur oder des Fluidextractes in 2- bis 3stündlichen Pausen bis zum Nachlassen der Schmerzen. — Nach Dujardin-Beaumetz[3]) verdient indessen Gelsemium einen Platz als antineuralgisches Medicament weit unter Akonit. Er fand Tinctur und Extract von variierender Stärke, welche üble Erscheinung dadurch bedingt sein soll, dass man neben der Wurzel auch alle übrigen Theile der Pflanze zum Fluidextract verarbeitet und nicht genügende Sorgfalt auf die Erlangung einer frischen grünen Wurzel verwendet. Das Gelsemin ist nach der Ansicht dieses Forschers noch zu wenig studirt, um eine klinische Anwendung desselben zu befürworten.

In den *Strychnossamen des nordamerikanischen Handels* fand

1) durch Pharm. Ztg. 1891, 175. 2) El Estudio Mexico 1891, IV, No. 1. 3) The therap. Gaz. 1891, XV, 262.

Patsch [1]) den Gesammtalkaloïdgehalt zwischen 1,25 bis 3,39, den Strychningehalt zwischen 0,92 bis 1,64 %.

Zur Bestimmung des Alkaloïdgehaltes in den Strychnossamen empfiehlt H. Beckurts eine von ihm angegebene Modification des Verfahrens von Dunstan und Short 10 g gepulverte Strychnossamen werden mit einem Gemisch von 75 Th. Chloroform und 25 Th. ammoniakalischem Alkohol ausgezogen und wie im Jahresbericht 1889 S. 76 beschrieben, weiter behandelt.

Magnoliaceae.

Drimys aromatica und *D. dipetala*, die australischen Pfefferbäume, bespricht H. Maiden [2]). Die getrockneten, schwarzen, rundlichen, fast kugelförmigen, kurzgestielten Früchte der D. aromatica sind den Kubeben ähnlich. Unter den Zähnen brechen sie leicht auseinander, brennen jedoch sehr im Munde, schmecken äusserst scharf, riechen etwas nach Knoblauch. Auch Rinde und Blätter besitzen einen beissenden, aber zimtähnlichen Geschmack; ebenso wie die Früchte werden sie von dem gewöhnlichen Volke als Ersatz für Pfeffer benutzt. Die Pflanze erreicht im günstigsten Falle eine Höhe von 20 bis 25 Fuss engl. und einen Durchmesser von 6 Zoll, geht bis zu einer Höhe von 6000 Fuss, ist aber dort strauchförmig. — D. dipetala ist eine etwas kleinere Pflanze, ausgezeichnet durch sehr saftige, ungiftige pflaumenfarbene bis nahezu schwarze, halbförmige Früchte. Ihr Geschmack erinnert an den fader Aepfel; sehr brennend und ähnlich den Früchten der Drimys aromatica schmecken die nierenförmigen Samen. Die zerstossenen und in heisses Wasser eingetragenen Früchte liefern eine wunderschöne, rothe bis purpurfarbene Flüssigkeit, giebt man hiervon einen Theelöffel voll zu einem Glas Wasser, so hat man ein angenehmes, erfrischendes Getränk. Vielleicht lassen sich aus diesem Grunde die Früchte der Drimys dipetala zum Aromatisiren von Weinen und anderen Getränken mit Erfolg verwenden; medicinische Anwendung hat die Pflanze bis jetzt noch nicht gefunden.

Drimys Winteri Forst. Th. Schuchardt [3]) ist es gelungen, Blüthen, Früchte, Samen, Blätter, Zweige und Aeste des Baumes zu beschaffen, welcher die echte Cotorinde liefert. K. Schumann hat diese Drogen untersucht und gefunden, dass danach Drimys Winteri Forst. var. granatensis Eichl. die *Stammpflanze der Cotorinde* wäre.

Nach Ansicht von Holmes [4]) ist diese, von Venezuela stammende Schuchardt'sche Cotorinde von der echten Coto- und Paracotorinde des Handels verschieden. Die echte Cotorinde stamme wahrscheinlich von einer Laurinee und eine zweite Sorte echter Cotorinde von *Palicurea densiflora*, einer brasilianischen Rubiacee.

1) Pharm. Rundschau 1891, 143 durch Pharm. Ztg. 1891, 507.
2) Pharm. Journ. and Transact. 1891, No. 1077, 717.
3) durch Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1891, 24.
4) durch Pharm. Ztg. 1891, 20.

Die aus Brasilien und Bolivia stammende *Paracotorinde* erschien zuerst 1873 auf dem Londoner Markt und zwar in flachen oder gekrümmten Stückchen von 1 Fuss Länge und über ¾ Zoll Breite. Sie ist aussen zimtfarben, auf der Bruchfläche aber mit zahlreichen goldgelben Flecken besät. Der Bruch ist körnig kurzfaserig, zähe. Der Geruch ist aromatisch und erinnert an Cardamom, Kampher, Cajeputöl oder Zimt. Der Geschmack ist scharf aromatisch und schwach bitter. Ueber den botanischen Ursprung ist man immer noch im Zweifel. Jedenfalls ist die bisher angenommene Rubiacee Palicurea densiflora nicht die Stammpflanze, die letztere dürfte vielmehr in der Familie der Lauraceen oder Piperaceen zu suchen sein. Die Bestandtheile der Rinde sind ein hellgelbes äth. Oel von scharfem, dem Pfefferminzöle ähnlichem Geschmack, ein Alkaloïd von der Formel $C_{22}H_{18}O_6$, von Hesse Cotoin genannt, ein Harz, Stärke, Zucker, Gummi, Gerbsäure, Ameisensäure, Buttersäure, Essigsäure und Kalkoxalat. Spätere Handelssorten waren mit dieser Rinde nicht übereinstimmend. Das Pulver derselben hatte nicht den scharfen, brennenden Geschmack und war auf die Magenschleimhaut wirkungslos. Dieselben rühren wahrscheinlich von verwandten Arten her und wurden Paracoto genannt. Die Rinde enthält ein Alkaloïd, das Paracotoin $C_{19}H_{12}O_6$ — Die Cotorinden werden angewendet bei Cholera, Diarrhoe, acuter oder chronischer Dysenterie, bei denen Tannin, Opium und Bleiacetat erfolglos waren. Man giebt Cotoin in Dosen von 0,13 bis 0,20 gr, Paracotoin bis 0,3 g, das Fluidextract beider Rinden 0,3—1,3 cc 4—6 mal täglich [1])

Illicium religiosum Sieb. Die aus den Früchten dargestellte *Shikiminsäure* hat nach J. F. Eykman [2]) die Formel $C_7H_{10}O_5$ und die Eigenschaften einer hydroxylirten Fettsäure. Sie geht beim Erhitzen unter Verlust von 2 Mol. H_2O in p-Oxybenzoësäure über. Sie addirt 2 Atome Brom bezw. 2 Atome Wasserstoff. Die so erhaltene hydrirte Shikiminsäure, $C_7H_{12}O_5$, giebt beim Erhitzen Benzoësäure und $3H_2O$. Eykman betrachtet die Shikiminsäure als eine trihydroxylirte Tetrahydrobenzoësäure; sie ist demnach nahe verwandt mit der Chinasäure und mit dieser die einzige hydrirte aromatische Säure, welche bis jetzt im Pflanzenreiche aufgefunden worden ist.

Magnolia grandiflora, in Nordamerika als Mittel bei Rheumatismus und Malaria benutzt, wächst in Florida, Louisiana und Texas, kommt aber auch nördlich bis Tennessee und westlich bis Kalifornien vor. Der officinelle Theil ist die Rinde. Diese ist nach A. Randolph [3]) etwa ½ Zoll dick, von kurzfaserigem Bruche, aussen grau und glatt, oft mit Moos bedeckt, innen weiss oder gelblich, glatt und sehr fein dicht gestreift; frisch ist sie

---

1) Durch Repertor. d. Ph. 1892, 12. S. auch unter Lauraceae.
2) Chem. Ztg 1891, 15, 564. 3) Americ. Journ. of. Ph. 1891, 438, durch Pharm. Ztg. 1891, 712.

von aromatischem Geruche und scharfem bitteren und adstringirenden Geschmack, getrocknet fast ohne Geruch und von geringer Bitterkeit. Man benutzt einen wässrigen Aufguss oder eine Tinctur. Der Aufguss reagirt sauer; die Tinctur wird durch Wasser getrübt. Die Rinde enthält wenig ätherisches Oel, ausserdem Tannin, Stärke, Zucker und Farbstoffe; einen eigenthümlichen wirksamen Stoff hat Randolph nicht isolirt.

Malvaceae.

Eingehende Mittheilungen über den Bau auch der pharmaceutisch wichtigen Arten finden sich in: Georg Kuntze[1]), *Beiträge zur vergleichenden Anatomie der Malvaceen.*

Althaea officinalis. Ueber die *Schleimzellen* von *A. officinalis* berichtet C. Hartwich[2]) in einer vorläufigen Mittheilung. Derselbe hält die Annahme, dass der Schleim der Althaea sich direct auf der primären Membran als Verdickungsschicht ablagere, für wahrscheinlich unrichtig, stellt vielmehr den Althaeaschleim und vielleicht auch denjenigen anderer Malvaceen zu den Inhaltsschleimen. Bestätigt sich die Vermuthung des Verf., dass der Schleim anderer Malvaceen ebenfalls und desgleichen derjenige der Tiliaceen in gleicher Weise entsteht, so würden sich die Membranverdickungsschleime auf die zahlreichen Fälle der schleimreichen Samenschalen und der Endosperme allein beschränken. — Tschirch bemerkt hierzu, dass nach seiner Ansicht die Nichtexistenz der Schleimmembranen in Althaea noch nicht entschieden sei, da eiweissartige Substanzen häufig zwischen Celluloselamellen beobachtet worden seien.

Bei den *geschnittenen Sorten der Altheewurzel* werden übertriebene Anforderungen hinsichtlich des weissen Aussehens gestellt, so dass man zur künstlichen Auffärbung der Waare übergegangen ist. Am ergiebigsten bezüglich des Schleimgehaltes erweist sich nach Mittheilungen von Caesar und Loretz[3]) die in Bayern angebaute Wurzel. Die daraus dargestellten Schnittformen besitzen zwar eine schwach gelblich-weisse Farbe, liefern aber wasserhelle Auszüge. Den höchsten Schleimgehalt findet man bei einer Wurzel, welche gleich nach der Ernte im Spätherbst im natürlich lufttrockenen Zustande geschnitten und dann gleich einer sorgfältigen Nachtrocknung unterzogen worden ist. Werden dagegen die Wurzeln lufttrocken, also mit noch 20 % Feuchtigkeit gelagert und vor dem Austrocknen geschützt, so nehmen dieselben bald jenen dumpfigen Geruch an, welcher das erste Merkmal einer Zersetzung bildet. Solche Wurzeln liefern einen dünnen, wässerigen, leicht in Trübung übergehenden Auszug.

---

1) Botan. Centralbl. 1891, XLV, 161. 2) Durch Pharm. Ztg. 1891, 609. 3) Pharm. Rundschau 1891, 781.

Meliaceae.

Unsere Kenntniss neuerer Drogen ist durch eine Arbeit von Solereder[1]) *über die Samen von Swietenia humilis Zuccarini* bereichert worden. Die Swietenia ist ein in Mexiko einheimischer Baum von 20—30 Fuss Höhe und mit einer Stammdicke von 2 Fuss, dessen Holz an Härte dem Mahagoniholz (Sw. Mahagoni) gleichkommt. Die Blätter sind paarig gefiedert, 3—4 jochig; die Fiederblättchen sind gegenständig, fest sitzend und besitzen eine lanzettliche ungleichseitige Spreite. Die Blüthen entwickeln sich im Februar und sind in rispigen Inflorescenzen angeordnet. Die Blüthen sind pentamer. Innerhalb der Krone befindet sich ein aus der Verwachsung der Filamente hervorgegangenes krugförmiges Gebilde, mit dessen 10 Randzähnen die Antheren alterniren. Die Frucht ist eine fünffächerige Kapsel und besitzt eine septifrage Dehiscenz. Jedes Fruchtfach enthält 8—10 Samen, die in zwei Längsreihen von dem obersten Theile der Mittelsäule herabhängen. Die Samen sind geflügelt, 8—9 cm lang und mit der Spitze des dicken und schwammig brüchigen $1^1/_2$—3 Zoll langen Flügels an den Placenten befestigt, während die eigentlichen Samenkörper nach unten zu liegen kommen und schindelförmig über einander gelagert sind. Die einzelnen Theile der Frucht und des Samens sowie mikroscopische Querschnitte durch den letzteren sind durch eine Reihe von Abbildungen erläutert. Der Samenflügel wird in seiner ganzen Länge von der Raphe durchzogen, welche an der Chalaza endigt. Das Gewicht eines Samens beträgt im Durchschnitt 0,5 g. Die eigentliche Droge besteht nur aus dem Samenkörper; die Flügel werden, bevor die Samen in den Handel kommen, abgeschnitten. Der Samenkörper ist aussen mattgelb. Die Schale desselben trennt sich beim Reifen in eine äussere, schwammige und in eine innere dünnere mit dem Kerne fest verbundene Partie. Der Samenkern besitzt die Grösse einer Bohne, ist weisslich bestäubt und besteht aus dem Embryo und aus spärlichem, zusammengedrücktem Eiweiss. Die dunklen Linien, welche auf dem Lupenbilde ein scheinbares Eiweiss zu markiren scheinen, sind Procambiumstränge der Cotylen. Der Embryo besteht aus zwei, fest an einander haftenden, grossen flachen, fleischigen und ölreichen Cotylen von elliptischer Gestalt, einem sehr kurzen, pyramidal gestalteten Würzelchen, das in die kurze Axe der von den Cotylen gebildeten Ellipse fällt und aus einer kleinen Plumula. — Die äussere Samenschale besteht aus schwammigem, luftführendem Gewebe, dessen innere Schichten krystallführende Zellen enthalten. Es folgt dann ein Sklerenchymmantel, der aus wenigen Schichten bandförmiger, schief getüpfelter Zellen besteht und ein Sekretzellen führendes Gewebe umschliesst. Die Sekretzellen veranlassen die mehlige Bestäubung des Kernes. Das Eiweiss besteht

1) Arch. der Pharm. 1891, 229, 249.

aus mehreren collabirten Zellschichten, von denen nur bei wenigen Inhaltsstoffe nachweisbar waren. Das Gewebe der Cotyledonen besteht aus kugeligen oder ellipsoidischen Zellen mit dünnen, schwach getüpfelten Wandungen. Als Zellinhalt führen dieselben Oel, Eiweisssubstanzen und zuweilen auch Harzkörner. — Die Samen von Swietenia Mahagoni unterscheiden sich von der vorliegenden Droge durch eine geringere Grösse, durch eine geringere Dicke der Samenschale und besonders durch einen weit dünneren, häutigen Flügel. Die anatomische Struktur ist fast dieselbe.

Flindersia maculosa F. v. M. Das *Gummi* des in Neusüdwales und Queensland einheimischen Baumes scheint ein zum *Ersatz des Gummi arabicum* geeignetes Product zu sein. Während des ganzen Sommers schwitzt der Baum grosse Mengen klaren gelblichen Saftes aus dem Stamm und den Zweigen aus. Das erhärtete Gummi giebt einen gut klebenden Schleim, schmeckt angenehm und dient den Eingeborenen als Speise, wird auch als Medikament bei Durchfall benutzt. Es gelangt nach Sydney in wurmförmigen Stücken, welche mit Wasser eine klare Lösung geben. Nach einer von Maiden [1]) angestellten Analyse enthält das Gummi 80,1 Arabin, 16,45 Wasser und 2,7 Asche (kein Metarabin).

Mimosoideae.

Acacia-Arten. Bemerkungen über einige Gummimuster von Thomas Maben [2]). Mit Ausnahme einiger, wenig in Betracht kommender Sorten sind folgende Pflanzen als Gummilieferanten anzusehen: 1. Acacia Senegal (Willd.), Kordofan, auserlesenes türkisches Sennaar- oder Senegalgummi liefernd. 2. Acacia stenocarpa (Hochst.), Suakim- oder Talcagummi liefernd. 3. Acacia arabica (Willd.), die Stammpflanze vom Marocco-, Mogadore-, braunem berberischen oder ostindischem Gummi. 4. Acacia horrida (Willd.) liefert das Kapgummi. 5. Acacia pycnantha und andere Species liefern das australische oder das Wattlegummi. — Maben giebt zunächst eine Beschreibung der Eigenschaften des Kordofangummi (das aus den westwärts vom weissen Niel gelegenen Ländern erhaltene Gummi soll an Güte dem Kordofangummi nachstehen); — des Geddahgummi; — des Adengummi; — der Gezirah- und Talcagummi; — des Senegalgummi (in den drei Formen: Gomme du bas du fleuve, Gomme de Galam, Gomme friable); — des berberischen Gummi und zwar der besseren Sorte „Mogador" und der geringeren „Amrad"; — des weissen Mogadorgummi, von welchem vermuthet wird, dass es Sudangummi sei, das nunmehr statt auf nordöstlichem Wege auf nordwestlichem in den Handel gelange; — des ostindischen Gummi und zwar des „glasigen",

1) Pharm. Journ. Transact 1890, 717; ausführlicher Auszug in Repertorium der Pharm. 1890, 127.
2) Pharm. Ztg. 1891, 36, 122.

des „blassen", des „ostindischen fine", des „ostindischen", des „ostindischen rothen" Amradgummi; — des Kapgummi von Acacia horrida (weichen Kapgummi von Acacia Giraffae); — des australischen oder Wattlegummi; — der brasilianischen Gummisorten von Hymenaea Courbaril und Acacia Angico; — des Ghattigummi und endlich des Oomragummi.

Die letzten Jahresberichte haben ausführliche Beschreibungen dieser Gummisorten gebracht. — Von all den vielen Sorten bleiben für den rein pharmaceutischen Gebrauch als Ersatzmittel des Kordofangummis nur Kapgummi, Senegalgummi, Berberisches Gummi und die blassen Varietäten vom indischen Amrad- und Ghatti-Gummi. Kapgummi, mit einem kleinen Procentsatz Ghattigummi vermischt, liefert einen dickeren Schleim als reine Kapwaare. Zur Unterscheidung der einzelnen Gummisorten benutzt man ihr Verhalten gegen Borax, basisches Bleiacetat, Eisensesquichlorid, Kalisilikat, Ammoniumoxalat und Alkohol, welche Reagentien mit Ausnahme von Borax gelöst sein müssen, während dieser mit einigen Tropfen Wasser zu einer Paste angerührt wird. Alle die eben geschilderten Gummimuster geben mit Alkohol und Ammoniumoxalat Niederschläge, wenn auch bei dem brasilianischen und australischen Gummi die Reaction mit Ammoniumoxalat eine nur äusserst schwache ist. Behufs weiterer Vergleichung bringt man zwei bis drei Tropfen Gummischleim auf eine Glas- oder Porzellanplatte, fügt ein bis zwei Tropfen des in Betracht kommenden Reagenzes hinzu und rührt mit einem Glasstab um. Acaciagummischleim erhärtet mit Borax zu einer gummiähnlichen Masse; dasselbe geschieht mit basischem Bleiacetat und Eisenchlorid, mit Kalisilikat dagegen gelatinirt es, oder bildet eine weiche Paste. Aehnliche Reactionen erhält man durch Senegalgummi, die verschiedenen indischen Amradgummis, weisses berberisches, weisses und braunes Kap- und Geddahgummi. Braunes Berber- und Amradgummi geben mit Boraxpaste nur eine Gallerte, im übrigen reagieren sie gleich Acaciagummi. Brasilianisches Gummi giebt mit Kalisilikat keine Reaction, gelatinirt aber völlig mit Boraxpaste und Eisensesquichlorid, schwach dagegen mit basischem Bleiacetat. Ghattigummi gelatinirt mit allen vier Reagentien, mit Kalisilikat ist die Reaction jedoch auch eine schwache. Oomragummi giebt ähnliche Reactionen wie Acaciagummi, jedoch mit der Ausnahme, dass es durch basisches Bleiacetat nicht alterirt wird und mit Eisensesquichlorid eine weiche Gallerte giebt.

Die *pharmaceutischen Gummisorten des Handels* bespricht auch Simmonds[1]). Der augenscheinliche Rückgang des Acacia-Gummihandels erhellt aus folgenden Zahlen. Der Londoner Import betrug 1883: 178902; 1885: 326908; 1888: 312493; 1889: 243013; 1890: 179704 Lire. — Der Verfasser bestätigt dass bestes afrikanisches Gummi von *Acacia Vereck,* Guill. und Perrot

1) Bulletin of Pharmacy 1891, 504.

gewonnen wird, ein Strauch, welcher von Senegambien bis Nubien anzutreffen ist. Die Handelsplätze des afrikanischen Gummihandels sind: Darfur, Khartoum, Jeezeh, Fahmi, Yambaoni, Thirky, Litty, Gumpidi, Suakim, Berber und Talg. — Das Capcoloniegummi wird von einigen der A. vera ähnlichen Arten gesammelt, wahrscheinlich von *A. horrida* Willd. Burchall nennt dieselbe *A. capensis* und erwähnt, dass man diese Art in grosser Menge an den Ufern des Kariep antrifft. Das Gummi ist von blassgelber Farbe und steht dem nordafrikanischen Gummi an Güte nach. Das indische Gummi erscheint erst seit ca. 2 Jahren auf dem Markt und wird über Bombay nach Europa gebracht. Als Stammpflanze gilt *A. arabica W.,* welche in fast ganz Indien wild angetroffen wird und deren Gummi dem echten ziemlich nahe kommt, nur ist der Schleim sehr dünnflüssig und von röthlicher Farbe. Jeder Baum liefert in den Monaten März und April ca. 2 Pfund Gummi. In den indischen Bazaren findet sich dasselbe in Form von haselnussgrossen, braunen, rothen oder hellstrohgelben Thränen, welche zu Massen zusammengeklebt sind. Vermischt mit den vom Oel befreiten Samen von Sesamum orientale bildet dasselbe ein Nahrungsmittel, welches von den Eingeborenen für sehr zuträglich gehalten wird. Das Gummi von *A. modesta* Wall, welches in runden, glatten, fast durchscheinenden Thränen vorkommt, wird als Arzneimittel und in der Calicodruckerei verwendet. *A. senegal* Willd. ist ausser in Westafrika nördlich vom Senegal auch in Indien, in Sind und Ajmir einheimisch. Das Gummi ist in Indien ebenso geschätzt wie das arabische, und der Handel in Sind und Rajputana verspricht einen grossen Aufschwung zu nehmen. Ein anderes indisches Gummi, welches ebenfalls in der Calicodruckerei Anwendung findet, stammt von *Anogeissus latifolia* Wall. Es bildet durchsichtige, strohfarbene, längliche Thränen und wird im April in Central- und Südindien gesammelt. An Klebkraft steht es dem arabischen Gummi nach. Als Gummi liefernde Bäume werden ferner genannt: Feronia elephantum, Chloroxylon Swietenia DC., Terminalia-Arten, Diospyros melanoxylon Roxb., Aegle Marmelos, Prosopis spicigera, Acacia Semdra etc., welche alle ein mehr oder weniger gelb bis dunkelbraun gefärbtes Gummi liefern. — Von *australischen gummiliefernden Acaciaarten* sind bekannt A. decurrens, A. excelsa, A. Farnesiana, A. harpophylla, A. ciophylla, A. mollissima, A. microbotrya. Von diesen geben excelsa und harpophylla in Queensland grosse Mengen durchsichtigen Gummis. A. microbotrya in Westaustralien liefert in einem Sommer von einem Baum ca. 50 Pfund. Dasselbe besitzt einen angenehmen, süsslichen Geschmack und ist, wie viele andere Sorten, dem arabischen Gummi sehr ähnlich. Das für den Export bestimmte Gummi wird von A. pycnantha Benth. in Victoria und Südaustralien gesammelt. — Das in Amerika so beliebte „chewing gum“ stammt von der in Mexico und Texas einheimischen Prosopis dulcis. Es ist löslich in Wasser und besitzt einen süsslichen Geschmack.

Das *indische Gummi des englischen Marktes* unterscheiden S. Rideal und E. Youle[1]) in Acaciagummi, welches vollständig löslich in Wasser ist — die beste Sorte ist das Amradgummi — und solche, welche sich nur zum Theil lösen und nicht von Acaciaarten gewonnen werden und unter dem allgemeinen Namen Ghattigummi bekannt sind. Bei der Untersuchung der letzteren fand sich ein Aschengehalt von 26 %, und es zeigte sich, dass dieses Gummi eine grössere Klebkraft besitzt als die übrigen Handelssorten und in Folge dessen zur Herstellung eines officinellen Schleimes 1 Theil Gummi und 8 Theile Wasser erforderlich waren. Ammoniumoxalat giebt mit diesem Schleim eine leichte Trübung, mit Gummi arabicum eine starke weisse Fällung. Eisenchlorid bewirkt eine leichte Schwärzung und gelatinöse Fällung, Sublimat einen weissen, faserigen Niederschlag, Alkohol eine schwache Fällung, während in Gummi arabicum-Lösung durch diese Reagentien kaum wahrnehmbare Reactionen entstehen. Der Ghattischleim ist gelblich oder hellbraun und bewahrt seine Klebkraft länger als Senegal- und Barbarygummi. Bei der Herstellung desselben muss man darauf Rücksicht nehmen, dass das Gummi kleine Mengen von Tannin enthält, in Eisenmörsern also nicht zerstossen werden darf, und dass man vor dem vollständigen Lösen das gequollene Metarabin entfernt. Namentlich für technische Zwecke dürfte dieses Gummi von grosser Bedeutung sein.

Ueber *Gummi arabicum und seine modernen Substitutionsproducte* berichteten S. Rideal und E. Youle[2]). Die Aschenanalysen der hauptsächlichsten Handelssorten ergaben folgende Zahlen:

	Asche	NaCl	K_2CO_3	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Calciumphosphate etc.
Aden-Gummi	3,29	0,29	17,2	53,9	29,48	—
Cap-Gummi	3,05	1,14	15,4	57,9	28,89	—
Indisches Gummi	2,00	0,37	12,6	58,5	29,82	—
Eastern-Gummi	2,98	0,24	26,8	43,5	—	—
Senegal-Gummi	3,03	0,14	21,5	54,9	15,96	—
Bestes arab. Gummi	3,01	0,94	24,2	57,25	—	—
Gutes arab. Gummi	3,15	2,30	29,9	46,23	—	—
Amrad arab. Gummi	2,24	0,14	7,39	67,2	16,62	4,86
Ghatti arab. Gummi	2,45	0,25	7,8	53,5	8,4	33,8
Dextrin	0,12	15,1	—	6,45	—	13,4
Gummi Tragacanth	2,8	1,14	11,9	76,3	8,89	4,74
Austral Gummi	2,09	1,91	3,21	20,8	0,45	65,9
Brasil. Gummi	1,39	0,46	17,74	11,8	0,45	67,14

Die Verfasser haben ferner darüber Versuche angestellt, ob die von Liebermann veröffentlichte Unterscheidungsmethode der

1) Pharm. Journ. and Transact. 1891, No. 1104, 147.
2) The Chemist and Druggist 1891, 788.

echten von den Senegal-Gummiarten mittels Kupferarabinat stichhaltig ist, und haben gefunden, dass diese Reaction von zufälligen Verunreinigungen abhängig ist. Es ist ferner die Absorption der Kaliumcarbonatlösung eine verschiedene. Dieselbe giebt aber mit allen Gummisorten eine gelbe Farbe, nur mit Ghatti-Gummi eine charakteristische rosenrothe Färbung. Die beste Probe zur Unterscheidung der echten Gummiarten von den künstlichen ist die Bestimmung des Wassergehaltes. Dextrin enthält bei 100° C. getrocknet 4 bis 5 % Feuchtigkeit, die Gummiarten dagegen 10 bis 15 %. — Die Viscosität der Gummiarten wurde in der Weise bestimmt, dass die Autoren feststellten, in welcher Zeit eine Gummilösung von bestimmtem Gehalt aus einer Bürette ausfloss. So verbrauchte eine 10 %ige Lösung von bestem Aden-Gummi 90 Secunden, während die gleiche Menge Ghatti-Gummi in 5 %iger Lösung 89 bis 117 Secunden zum Ausfliessen bedurfte. Das australische Gummi gab bei allen diesen Proben gute Resultate und verspricht in Zukunft eine hervorragende Stelle einzunehmen. Es hat sich ferner herausgestellt, dass theilweise unlösliche Gummiarten durch Hinzufügen löslicher diese Eigenschaft fast vollständig einbüssen. — Die im Handel vorkommenden künstlichen Gummiarten: Dextrin, Patentgummi, Gommaline, Arabol etc. sind durch ihren geringen Wassergehalt, durch ihre übrigen physikalischen Eigenschaften, namentlich durch das Rotationsvermögen leicht von den echten Gummiarten zu unterscheiden.

Zur *Erkennung minderwerthiger Gummisorten in Gummi arabicum* empfiehlt A. Jaksch [1]) folgendes Verfahren. Man übergiesse das verdächtige Gummi mit der 10fachen Menge heissen Wassers und lasse es unter öfterem Umrühren 3 bis 4 Stunden stehen. Nach dem Absetzen der unlöslichen Bestandtheile wird die Hälfte der Flüssigkeit abgegossen, durch das gleiche Quantum kalten Wassers ersetzt und wieder gut umgerührt. Diese Procedur wird binnen einer Stunde noch zweimal wiederholt. Die letzte Mischung scheidet sich schon nach kurzem Stehen in zwei Theile, von welchen der obere aus Wasser besteht, während der untere von gallertartiger, stark lichtbrechender Beschaffenheit ist. Auf diese Weise lässt sich noch ein Zusatz von 5 % sicher erkennen.

E. Sickenberger [2]) theilt mit, dass seit einiger Zeit von Buschir im persischen Golfe aus nach den kleinen Häfen an der Westküste des rothen Meeres, direct oder über Djedda, ein Gummi verschickt wird, das zur *Verfälschung des Kordofan-Hashabi-Gummi* diene. Es ist unlöslich in Wasser und nur aufquellend wie Kirschgummi. Es rangirt wahrscheinlich unter „Persian Gum“, das sich nach Jules Meyer's Verfahren in Wasser löslich machen lässt. Es stammt von Prunusarten,

---

1) Chem. Ztg. 1891, 77. 2) Chemiker Ztg. 1890, 14, 350.

vielleicht von Prunus Bopkarensis Royle und Prunus Puddum Roxburgh. Im Aussehen gleicht es Ja-Hashabi ausserordentlich.

Als *Berkam-Gummi* erscheint seit einiger Zeit im Drogenhandel eine Gummisorte aus dem Ostsudan, welche äusserlich mit dem Kordofan-Gummi die grösste Aehnlichkeit besitzt. Die Stücke sind farblos bis gelblich, rund, selten kantig und auf der Oberfläche dicht mit Rissen besetzt. Beim Durchbrechen der Stücke erscheinen diese Risse nur ganz oberflächlich, während sie beim Kordofan-Gummi in der Regel die Stücke ganz durchsetzen. Die Bruchstücke sind klar und durchsichtig und das Gummi löst sich gut in Wasser. Rindenstücke und Unreinlichkeiten finden sich nur ganz vereinzelt[1]).

Aus *Acacia tenerrima* wurde ein bitteres, giftiges, amorphes *Alkaloid* dargestellt, welches sich in Aether und Chloroform leicht löslich erwies. Es ist dieses um so bemerkenswerther, als bisher in keiner Acacienart ein Alkaloid aufgefunden war[2]).

Toluifera Balsamum L. Leop. Hoefle[3]) empfiehlt *Tolubalsam als Einschlussmittel in der Mikroskopie.* Der reine neutral reagirende Balsam übertrifft bezüglich des Aufhellungsvermögens, rascher Eintrocknung und Verhärtung, höchst einfacher Manipulation der Schnitte, Schliffe und anderer Objecte, endlich an Dauerhaftigkeit den Canadabalsam bei weitem und ist besonders geeignet zur Einbettung und Aufbewahrung von Diatomeen-Kieselpanzern. Auch für anatomisch-histologische und bakteriologische Präparate ist derselbe in beschränktem Maasse sehr empfehlenswerth.

Toluifera Pereirae. Zur *Prüfung des Perubalsams* lieferten H. Beckurts und F. Brüche[4]) einen Beitrag. Es wurden 6 Balsame unbekannter und 9 Balsame bekannter Herkunft sowie Mischungen eines echten Perubalsams mit je 10 % Ricinusöl, Styrax depur., Copaivabalsam, Tolubalsam und venetianischem Terpenthin streng nach den Vorschriften des deutschen Arzneibuches untersucht; eine Ausnahme hiervon bildete die Salpetersäureprobe, bei welcher nur der Verdampfungsrückstand der einen Hälfte des Filtrats mit je 4 Tropfen Salpetersäure versetzt wurde. Wie aus der die Untersuchungsergebnisse enthaltenden Tabelle ersichtlich, würden nur drei (No. 5, 6 u. 7) von den 15 untersuchten Balsamen den Anforderungen des Arzneibuches vollkommen entsprechen und alle anderen von der Verwendung in den Apotheken auszuschliessen sein. Es entspricht dieses Verhältniss jedoch nicht der Wirklichkeit insofern als auffallender Weise — abgesehen von drei weiteren, offenbar verfälschten Balsamen (No. 10, 11 u. 13) — alle anderen, auch die unzweifelhaft echten — die modificirte Salpetersäureprobe des Arzneibuches nicht aushielten, welche somit in Rücksicht darauf, dass

---

1) Pharm. Centralh. 1891, 23. 2) Durch Pharm. Centralh. 1891, 675.
3) Pharm. Post, 1891, 1129. 4) Apoth. Ztg. 1891. VI. 128.

die Ergebnisse anderer Untersuchungen die Unverfälschtheit dieser Balsame ergaben, offenbar für die Praxis noch zu scharf ist. Wenn auch diese modificirte Salpetersäureprobe von echten Balsamen ausgehalten wird, so ist noch nicht der Beweis erbracht, dass ein Balsam, welcher bezüglich dieser Probe im Stich lässt, nicht echt ist; ja es scheint einer grossen Anzahl der seit den letzten Jahren im Handel befindlichen Balsame eigenthümlich zu sein, dass dieselben einen Petrolbenzinauszug geben, dessen Verdampfungsrückstand, mit Salpetersäure versetzt, sich bläulich oder blaugrün färbt — allerdings in bedeutend geringerem Maasse wie die verfälschten Balsame. Uebrigens ist es nach der Verfasser Ergebnissen einerlei, ob man den Verdampfungsrückstand des nach einigen Minuten Stehenlassens abgegossenen Dekanthates oder des Filtrates mit Salpetersäure versetzt. Eine Abschwächung der Methode ist nur in dem Fortbleiben des Erwärmens zu erblicken, während das Verdunsten des ganzen Filtrates andererseits wieder eine Verschärfung bedeutet. Nach den bei der Untersuchung der oben genannten Balsamgemische erzielten Ergebnissen kann man sich diesen Prüfungsmodus wohl als so entstanden denken, dass bei einigen Perubalsamen (möglicherweise echten) obige Farbenreaction allerdings in geringerem Maasse als bei den mit Ricinusöl, Styrax, Copaivabalsam oder Terpenthin vermischten Balsamen beobachtet wurde, dass diesen gegenüber solche Balsame ohne diese Farbenreaction standen, dass man weiterhin diesen Prüfungsmodus an obigen oder ähnlichen Balsamgemischen versuchte und auf Grund der erhaltenen Ergebnisse das Bestehen der Salpetersäureprobe als einen Echtheitsbeweis hinstellen zu müssen glaubte und dies auch mit Recht, — dass man aber fälschlicherweise auch dieses Kriterium von jedem echten Balsam sich berechtigt zu verlangen sah und demgemäss die Aufnahme der Salpetersäureprobe in die Pharm. Germ. erwirkte, von welcher Probe man, solange der Beweis, dass alle dieselbe nicht aushaltenden Balsame gefälscht sind, fehlt, füglich absehen sollte. — Die specifischen Gewichte der Balsame bewegten sich — mit Ausnahme einer Sorte (1, 118) — in den vorgeschriebenen Grenzen; die Balsamgemische zeigten bis auf das mit Styrax (1, 140) und Tolubalsam (1, 147) hergestellte, eine starke Erniedrigung des specifischen Gewichts, sodass man aus letzterem unter Umständen auf eine Verfälschung mit (5—10 %) Ricinusöl oder Copaivabalsam oder venet. Terpenthin schliessen kann. — Das Verhalten der Balsame sowie der Balsamgemische zu dem gleichen Volumen 90 %igen Alkohols ergab keine Anhaltepunkte, ebensowenig dasjenige zu Schwefelkohlenstoff; nur das mit 10 % Tolubalsam hergestellte Balsamgemisch ergab einen Schwefelkohlenstoffauszug, welcher dunkler gefärbt war als alle anderen Auszüge. — Gegen die Schwefelsäureprobe verhielten sich alle Balsame normal; das Balsamgemisch mit Ricinusöl ergab ein weiches, das mit venet. Terpenthin ein elastisches, aber sprödes Harz. Uebrigens kann die Färbung

und Beschaffenheit des über die Mischung von Balsam und Schwefelsäure gegossenen kalten Wassers nach dem Umrühren Verwendung finden; beispielsweise konnte festgestellt werden, dass das Balsamgemisch mit venet. Terpenthin annähernd dasselbe Waschwasser ergab wie der allem Anschein nach mit Terpenthin verfälschte Balsam No. 11 und dass das Waschwasser des Copaiva- und Perubalsamgemisches mit dem von Balsam No. 13 übereinstimmte, dessen Gehalt an Copaivabalsam endgültig erwiesen war. — Die Ammoniakschüttelprobe wurde in einem 100 mm weiten Reagenzrohre unter Anwendung von 100 Schüttelschlägen ausgeführt und nur bei Balsam No. 13 ein starker, nach 30 Minuten noch konstanter und bei Balsam No. 11 ein starker, nach 15 Minuten bis zum konstanten Schaumring zurückgehender Schaum erhalten. Rathsam wäre es, Weite des Reagenzrohres, Anwendung der Kraft beim Schütteln sowie die Zeitdauer der Beobachtung eines etwa entstehenden Schaumes zu normiren. — Im Anschluss an diese vom Arzneibuch vorgeschriebenen Prüfungsmethoden unterwarfen Verf. sämmtliche Balsame und Balsamgemische der Denner'schen Probe und zwar in der im Gehe'schen Handelsbericht (April 1888, p. 10) veröffentlichten Form. In der Praxis dürfte die Denner'sche Methode nur so weit Anwendung finden, als es darauf ankommen wird, einen als verfälscht erkannten Balsam auf einen event. Gehalt an Benzoe, bezüglich Styrax zu untersuchen. In den wenigsten Fällen wird eine Konstatirung des event. Verfälschungsmittels nöthig sein, da es in der Praxis stets nur darauf ankommen dürfte, zu entscheiden ob ein echter oder verfälschter Balsam vorliegt. Im Uebrigen konnte Brüche nach der Denner'schen Methode nicht ganz zufriedenstellende Ergebnisse erhalten. — Bei Bestimmung der Säure-, Ester-, Verseifungs u. Jodzahl erhielt Brüche, verglichen mit den Ergebnissen von Kremel, Dieterich und Gehe, folgende Zahlen:

	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl
Kremel	40,4—49,4	181,1—199,2	230,2—240,0	—
Dieterich	50,4—58,8	196,0—201,6	246,4—254,8	—
Gehe	17,7—36,7	212,7—258,8	240,5—283,0	—
Brüche	42,4—61,6	185,4—206,8	241,2—259,6	38,01—41,61

Bei Untersuchung der Balsamgemische wurden folgende Zahlen erhalten:

Balsam. Peruvian. No. 5, gemischt mit 10 %

Stoffe	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl
Ol. Ricini	53,3	160,0	213,3	48,10
Styr. depur.	55,4	169,0	224,4	53,00
Bals. Copaiv.	58,2	177,5	235,7	59,80
Bals. Tolutan.	72,7	173,2	245,9	50,50
Terebinth. venet.	48,5	180,0	228,5	56,60

Die von Dieterich und Gehe gefundenen Verseifungszahlen stimmen gut mit denen Brüche's überein, dagegen bestehen zwischen den Säure- und Esterzahlen grosse Unterschiede. Verf. fand bei Feststellung der bezüglichen Daten, dass bei der Titration einer 1 %igen spirituösen Balsamlösung vor der 10 %igen, mit Wasser verdünnten Lösung ganz entschieden der Vorzug zu geben sei, sofern es darauf ankommt, genaue Bestimmungen der Säure- und Esterzahlen auszuführen. Aus den Versuchen Dieterich's, Gehe's und Brüche's geht hervor, dass die Verseifungszahl 240 als niedrigst zulässige Grenze eines echten Perubalsams anzusehen ist; jede zufällige oder in betrügerischer Absicht geschehene Verfälschung würde die Verseifungszahl verschieden stark herabdrücken (s. obige Tabelle). Zieht man in Betracht, dass ein Balsam mit der Verseifungszahl 252,8 zur Darstellung der Balsamgemische verwandt wurde, so ist ersichtlich, dass man unter Zuhülfenahme anderer Prüfungsmoden klar und deutlich entscheiden kann, ob ein gefälschter oder echter Balsam vorliegt. Die mit 10 % Tolubalsam versetzte Balsamprobe erbringt andererseits aber den Beweis, dass die Feststellung der Verseifungszahl allein nicht zur Erkennung eines echten, unverfälschten Balsams genügt, sofern man 240 als niedrigst zulässige Verseifungszahl gelten lässt. — Dagegen genügen die Jodzahlen allein unter Umständen zur Feststellung einer Verfälschung. Dieselben bewegten sich, abgesehen von den als verfälscht erkannten Balsamen, in den verhältnissmässig sehr engen Grenzen 38,01—41,59, während sämmtliche in Betracht kommende Verfälschungsmittel (Colophonium, Benzoë, Styrax, venet. Terpenthin, Ricinusöl, Copaivabalsam, Tolubalsam) bei weitem höhere Jodzahlen besitzen, so dass jeder mit einem der genannten Mittel verfälschte Balsam eine höhere Jodzahl als ein normaler unverfälschter Balsam besitzen muss. Zur Ausführung der Bestimmung der Jodzahl weist Brüche noch darauf hin, dass die Einwirkung der Jodlösung auf die chloroformöse Balsamlösung auf 24 Stunden ausgedehnt wird, nach welcher Zeit die Jodzahl constant ist. Bei der Titration mit Natriumthiosulfatlösung ist anfangs insofern Vorsicht anzurathen, als durch die im Perubalsam enthaltenen Farbstoffe die Erkennung der Endreaction erschwert wird. — Die Bestimmung der Verseifungs- und Jodzahl, ferner die des spec. Gewichts, des Verhaltens zu Ammoniak und zu Kalkhydrat genügen nach Beckurts und Brüche vollkommen, zu constatiren, ob der in Frage stehende Balsam ein unverfälschter, echter ist oder ob er betrügerischen Manipulationen unterworfen gewesen ist.

Nach Binz[1]) ist *Balsamum peruvianum* mit Erfolg gegen tuberkulöse Processe angewandt. B. schlägt vor, den Balsam durch eine Mischung von Zimtsäurebenzyläther, Benzoësäurebenzyläther und freie Zimtsäure zu ersetzen.

---

1) Centralbl. f. Klin. Med. 1889. Nr. 15.

Myristicaceae.

Myristica fragrans. Ueber die *Untersuchung von Macis* berichtete Hefelmann [2]). Derselbe theilt einige Farbreactionen mit, bei deren Anstellung man in manchen Fällen die mühevolle mikroskopische Prüfung umgehen kann. Zum Nachweis von unechter, sog. Bombaymacis kocht man nach Böhm die verdächtige Probe mit Alkohol aus und filtrirt das alkoholische Extract durch ein rein weisses Papierfilter. Ist die Macisprobe echt, so wird das Filter schwach gelb gefärbt, ist sie verfälscht, so zeigt sich das Filter, namentlich am Rande, rosa gefärbt. Bei Gegenwart geringer Mengen Bombaymacis erkennt man die Rothfärbung des Filtrirpapiers erst nach dem Trocknen desselben, wenn man das alkoholische Extract nicht vorher durch Concentrieren farbkräftiger gemacht hat. Noch empfindlicher als die genannte Probe ist die Prüfung des alkoholischen Extractes mit Bleiessig. Echte Macis liefert ein alkoholisches Extract, das durch Bleiessig milchigweiss getrübt wird; Bombaymacis dagegen giebt damit einen prachtvoll rothen, flockigen Niederschlag. Selbst bei Gegenwart minimaler Mengen Bombaymacis und grosser Mengen echter Macis entsteht ein suspendiert bleibender rother Niederschlag, dessen Färbung lebhaft an diejenige des Niederschlags erinnert, welchen Nessler's Reagens mit Ammoniak hervorruft. — Curcuma, sowohl Madras- wie Bengal-, liefern zwar, mit Bleiessig in alkoholischer Lösung behandelt, eine sehr ähnliche rothe Färbung, es gelingt indess in folgender Weise sehr leicht zu entscheiden, ob wilde Macis oder Curcuma vorliegt. Man zieht das verdächtige Macispulver mit heissem Alkohol aus, filtrirt das alkoholische Extract und tränkt mit letzterem einen Streifen Filtrirpapier. Den schwach mit Filtrirpapier getrockneten Streifen passiert man darauf durch eine kalt gesättigte wässrige Borsäurelösung. Liegt wilde Macis vor, so bleibt die hellgelbe Farbe des Streifens völlig intact, bei Gegenwart nur sehr geringer Mengen Curcuma wird der Streifen dagegen orange bis rothbraun gefärbt. Lässt man nunmehr aus einer Pipette auf den mit Borsäure imprägnirten Streifen einen Tropfen Kalilauge fliessen, so bildet sich ein stark blau gefärbter, vielfach ausgebuchteter Ring bei Anwesenheit von Curcuma, ein ebensolcher rother Ring bei Gegenwart von Bombaymacis.

Myrtaceae.

Ueber die *Anwendung von Eucalyptus globulus Labill. in Australien* hat Benjafield [1]) Mittheilungen veröffentlicht, welche bestätigen, dass das Eucalyptusöl des Handels zum grossen Theile nicht

1) Pharm. Journ. Transact 1890, 740. Durch Pharm. Ztg. 1891, 36, 125.
2) Lancet durch Pharm. Ztg. 1891, 175.

von Eucalyptus globulus stammt, sondern aus Eucalyptus amygdalina Labill. oder anderen Species gewonnen wird. Benjafield ist nun der Ansicht, dass dies Oel durchaus nicht die Heilwirkungen besitze, welche dem echten Globulusöle zukomme, und versichert, dass kein Arzt in Tasmanien, dem Theile von Australien, in welchem Eucalyptus globulus einheimisch sei, die Blätter des Pfefferminzstrauches, wie man Eucalyptus amygdalina nennt, an Stelle derjenigen des Blue gum (Eucalyptus globulus) verwenden werde. Der auf trocknen, dürren, felsigen Hügeln wachsende Pfefferminzstrauch mit seinen dünnen, kleinen, eigenthümlich kampherartig riechenden Blättern wird auch von den Eingeborenen als Medicament verschmäht, die den stets auf feuchten Boden wachsenden Baumriesen mit seinen grossen, wenig ätherisches Oel liefernden Blättern als Fieberheiler preisen.

Briosi, Giovanni [1]), Intorno all' anatomia delle foglie dell' *Eucalyptus globulus Labill.*: ricerche.

Eucalyptushonig, welchen angeblich E. Guilmeth (s. Jahresber. 1887, 110) entdeckt haben soll, ist, wie bereits im Jahresber. 1889, 73 u. 74 mitgetheilt wurde, ein schwindelhaftes Präparat. Neuerdings von T. P. A. Stuart [2]) angestellte Nachforschungen haben ergeben, dass der Eucalyptushonig nur eine Mischung von gewöhnlichem Honig mit dem Oele der Eucalyptusblätter ist, und dass das Eucalyptusöl dem von Australien importierten Honig in Frankreich zugemischt wird. In ganz Australien kennt man keinen nach Eucalyptusöl riechenden Honig, und selbst der Honig, der in den Höhlungen der Eucalyptusbäume von den Bienen angesammelt wird, hat keinen, vor anderen Honigarten ausgezeichneten Geschmack.

Als weiteren Beweis für die *Unechtheit des Eucalyptushonigs* veröffentlichte L. Reuter [3]) neue Mittheilungen.

Dagegen brachte F. W. Passmore [4]) über *Eucalyptus Gunnii Hook*, und über die *Kohlehydrate der Manna von E. Gunnii* und über *Eucalyptushonig* die folgenden Mittheilungen. E. Gunnii ist ein 40 bis 60 Fuss hoher, 2 bis 4 Fuss dicker Baum, der einen wohlschmeckenden, dem australischen Buschvolke zur Bereitung einer Art „Cider" dienenden Saft führt. Verfasser untersuchte ein angeblich von der genannten Pflanze stammendes Muster, das aus einer halb krystallinischen, schmutzig weissen, mit Knöllchen untermischten Substanz bestand, nicht frei von fremden Beimengungen war und einen süssen, aromatischen Geschmack und einen Geruch nach Eucalyptusöl hatte, und fand, dass der Zucker aus Eucalyptus Gunnii mit der Melitose (von Scheibler Melitriose genannt) aus Eucalyptus viminalis Labill. identisch

1) Atti dell' instituto botanico dell' università di Pavia Ser. II. Val. II. 2) The Pharm. Journ. Transact. 1890 No. 1068, 513; s. auch Pharm. Ztg. 1891, 36, 20 und 125. 3) Ph. Ztg. 1891, 36, 47. 4) The Pharm. Journ. and Transact 1891, No. 1077, 717.

ist; er besteht aus langen, weissen bei 87° C. schmelzenden Nadeln. Die in Rede stehende Eucalyptus-melitriose enthält keine Mannose, denn ihre invertirte Lösung bildet mit Phenylhydracin selbst nach 24stündigem Stehen kein unlösliches Phenylhydrazon. Die in der Originalabhandlung ausführlich beschriebene Darstellung der Hydrazone und Osazone führte den Verfasser zu dem Schlusse, dass der die Manna von Eucalyptus Gunnii charakterisirende Zucker eine Melitriose ist, die aus einem Condensationsproduct von Galaktose, Glykose und Fruktose besteht. Ueber den Eucalyptushonig machte unlängst Coleman Mittheilung. Hiernach wird der dunkle Honig von den Blüthen und Blättern sowohl, als auch von den dünnen Zweigen von den Bienen zur selben Zeit eingesammelt, in der sie den Honig aus den Blüthen naschen. Passmore untersuchte diesen Honig auf Mannagehalt; das von ihm verarbeitete Muster bestand aus einem dicken Sirup mit den Anzeichen beginnender Krystallisation, von aromatischem Geruch, widerwärtigem, saurem Geschmack, erinnerte jedoch nicht an Eucalyptusöl und war fast ebenso stark linksdrehend wie Invertzucker, in 10 %ig. Lösung = —21,2°. Hydrolysirende Mittel änderten weder das Verhalten gegen polarisirtes Licht, noch verminderten sie die reduzirende Kraft, noch bedingten sie einen Wechsel in der Quantität der Zusammensetzung des mit Phenylhydracin erhaltenen Osazons. Die Prüfung des Osazons ergab einen geringen Galaktosegehalt in dem Honig. Die Anwesenheit derselben, eines der Componenten der Melitriose, beweist, dass die Eucalyptusmanna eine Zersetzung erlitten haben muss, da die von den Bienen aus den Blüthennectarien gesammelten Honigsorten nur Glykose und Fruktose und diese in der Regel in molecularen Verhältnissen enthalten. Andererseits ist es jedoch auch klar, dass ein gänzlich galaktosefreier Honig nicht von Bienen gesammelt werden kann, die zu ihrer Nahrung die mannaähnlichen Ausschwitzungen der Eucalyptusbäume benutzen. Ausser 1 % Galaktose enthielt der Honig noch d-Glykose und sehr viel Fruktose (Lävulose). Dass die in dem Eucalyptushonig sich findende Galaktose einem Inversionsacte ihr Dasein verdankt, ist wohl anzunehmen. Ob derselbe nun in dem Bienenleib stattfindet, oder durch von der Biene abgesonderte Ameisensäure verursacht wird, oder lediglich als Fermentwirkung zu betrachten ist, kann zur Zeit nicht entschieden werden.

Punica Granatum L. Vergleichende Untersuchungen über die *Wirkung der frischen und trockenen Granatwurzelrinde* hat J. E. de Vrij[1]) auf Java angestellt und gefunden, dass beide Extracte sowohl der frischen wie der getrockneten Wurzelrinde sich in ihren Wirkungen vollkommen gleich bleiben. Es hat sich ferner herausgestellt, dass die Wurzel des Granatbaumes mit weissen Blüthen, deren Cultur in tropischen Ländern de Vrij sehr befürwortet, eine grössere Ausbeute an Extract giebt, und

1) Repert. de Pharmacie 1891, 108.

dass dieser letztere 3,71 % salzsaures Alkaloïd enthält, während in dem Extract der Wurzel, welche von einem Baume mit rothen Blüthen stammt, nur 2,43 % dieses Alkaloïdes enthalten waren. De Vrij giebt dem trockenen Extract den Vorzug, welches in derselben Art und Weise dargestellt wird wie unsere Fluidextracte.

Oleaceae.

Fraxinus Ornus L. Das deutsche Arzneibuch schreibt bei *Manna* vor, dass dieselbe beim Auskochen mit 90 %igem Alkohol nur $^1/_5$ Rückstand zurücklasse. Entgegen der Voraussetzung, dass z. B. bei stengliger Manna diese Behandlung mit Weingeist leicht und rasch von Statten gehe, wurde von Ed. Schaer [1]) durch Versuche festgestellt, dass diese Operation schwierig vor sich geht und ein längeres Erhitzen mit Rückflusskühler erfordert, indem die Droge durch concentrirten Alkohol, auch bei deutlich krystallinischer Beschaffenheit äusserst langsam angegriffen wird, was mit einer einhüllenden Wirkung der schleimartigen Stoffe zusammenhängen dürfte. Es würde sich daher, falls wirklich der Mannit bestimmt werden soll, nach dem Vorschlag von Kremel, empfehlen, die Manna in wenig heissem Wasser zu lösen, das 10fache an Weingeist zuzusetzen, aufzukochen, zu filtriren und das Filtrat durch Verdunstung vom Alkohol zu befreien und zuletzt zu wiegen.

Olea europaea L. Ueber die *Production von Olivenöl in Spanien und Persien* liegt ein interessanter Bericht vor. Der jährliche Ertrag von Olivenöl in Spanien beträgt 300000000 kg, in Persien 127000 Pfund. Die Production in Persien könnte aber bedeutend erhöht werden, wenn die Gewinnungsweise des Oeles weniger ungeschickt und mit besseren Werkzeugen gehandhabt würde. Eine russische Firma, welche neuerdings das Monopol der Oelgewinnung in Nordpersien erworben hat, dürfte durch Einführung europäischer Methoden einen bedeutenden Aufschwung der Oelindustrie herbeiführen [2]).

Ueber die *Production von Olivenöl im südlichen Frankreich* [3]).

Orchidaceae.

Vanilla planifolia Andr. Ueber die *Production, Präparation und Handelssorten der Vanille* berichtete Knowles [4]).

Der auf circa 60000 kg geschätzte letztjährige Ernteertrag von *Bourbon-Vanille* ist nach Mittheilungen von Gehe & Co. [5])

---

1) durch Pharm. Ztg. 1891, 487.
2) Pharm. Record. 1891, Vol. XII, No. 4, 50 u. 56 durch Repertor. der Pharm. 1891, 112.
3) The Chemist and Drugg. 1891, Vol. 39, 377; siehe auch Repert. d. Pharm. 1892, 12.
4) The Pharm. Era 1891, 360; auch Repertor. der Pharm. 1892, 22.
5) Handelsber. 1891, Sept. S. 15.

von der Wirklichkeit weit übertroffen worden und hat die Höhe von circa 90000 kg erreicht, womit sich derselbe zugleich weit günstiger als derjenige der vorangegangenen zwei Jahre mit 61000 bez. 82000 kg stellt. Die Aussichten für die kommende Ernte, wovon die ersten Anfuhren im November in Europa zu erwarten sind, lauten gleichfalls sehr günstig. Man schätzt die 1891er Erträge von Bourbon auf circa 80,000, Mauritius auf circa 15,000, Seychelles auf circa 18,000 kg. — Anstatt der erwarteten Preiserhöhung werden wir rasch einer weiteren erheblichen Entwerthung entgegengehen, obgleich die Pflanzer schon bei dem gegenwärtigen Preisstande baares Geld zulegen sollen und bei einer Fortdauer dieser niedrigen Preisperiode die Vanilleplantagen zum Theil aufzugeben beabsichtigen.

Palmae [1]).

Areca Catechu L. Die Arecanüsse sind der wichtigste Bestandtheil für das Betelkauen, welches unter ca. 200 Millionen Menschen verbreitet ist. Als Culturgebiete werden genannt: Die Konkanküste, Kanara, Malabar, Travancour, Ceylon, Coromandel, Ufer des Ganges, Assam, Birma, Straits-Settlements, Pulo-Pinang, Siam, Cochinchina, Tonking, Sumatra, Java, Philippinen, Carolinen etc. 5 bis 6 Jahre nach der Pflanzung beginnt im Sundaarchipel die Fruchttragezeit, welche 25 bis 30 Jahre andauert. In manchen Gegenden geben die Bäume jährlich 2 Ernten und können jedesmal 500 bis 800 Nüsse liefern. Eine Vermehrung der Production liesse sich nach Mittheilungen von Lewin [2]) durch Pflanzungen an der Küste von Ostafrika leicht bewerkstelligen. Die Nüsse enthalten ein Alkaloïd, das Arecolin, welches die Eigenschaft besitzt, die Pupille zu verengern, und auf Darmparasiten tödtlich wirkt. Die gepulverten Nüsse sind ein vorzügliches Mittel gegen dysenterische Zustände. Die gekohlten und gepulverten Nüsse werden als Zahnpulver benutzt. — Das Arecafett besteht im Wesentlichen aus Oelsäure, Myristicinsäure und Laurinsäure. Dasselbe ist fest und hat in reinem Zustande ein schneeiges Aussehen. Es lässt sich als Salbengrundlage verwenden und wird von der menschlichen Haut leicht aufgenommen. Einen Handelsartikel bildet auch der untere Theil des Blattstieles, welcher wegen seiner häutigen Beschaffenheit zu Behältnissen aller Art Verwendung findet. — Die Nüsse werden wegen ihres rothen Farbstoffes, der vor oder erst nach der völligen Reife verschwindet, zum Färben baumwollener Stoffe benutzt.

Ueber die *Alkaloïde der Arecanuss* siehe unter Alkaloïde.

Araucaria Bidwilli Hook und A. brasiliensis Rich. Ueber die *Keimung der Samen* von E. Heckel [3]).

---

1) Hierher der Bericht über Drachenblut von Calamus pag. 110.
2) Centralorgan f. Waarenkunde u. Technol. 1891, 25.
3) Compt. rend. 1891, 816; auch Repertorium d. Pharm. 1892, 30.

Copernicia cerifera Mart. Die Früchte der Carnaubawachspalme dienen nach Mittheilungen von J. König [1]) in Brasilien selbst zur Darstellung eines Kaffeesurrogates, wobei dieselben in üblicher Weise geröstet werden. Die chemische Untersuchung der steinharten Samen ergab folgende Resultate:

	Roh.	Geröstet.
Wasser	9,37 %	3,76 %
Rohproteïn	6,54 „	6,99 „
Reinproteïn	5,82 „	6,14 „
Fett	10,57 „	14,06 „
Zucker und Dextrin . . .	1,67 „	1,25 „
Stärke	2,47 „	5,46 „
Stickstofffreie Extractivstoffe	23,01 „	27,79 „
Holzfaser	44,31 „	38,45 „
Asche	2,06 „	2,24 „
Mit Kali	0,63 „	0,69 „
„ Kalk	0,42 „	0,45 „
„ Phosphorsäure	0,41 „	0,43 „
In Wasser lösliche Stoffe	12,17 %	13,50 %

Alkaloïdähnliche Stickstoffverbindungen sind in den Früchten nicht vorhanden. — Im Anschluss hieran bringt König noch einige Mittheilungen über die Gewinnung des Carnaubawachses.

Elaeis guineensis Jacq. Ueber die *afrikanische Oelpalme und über die Gewinnung des Oeles* wurde berichtet [2]).

Phoenix dactylifera L. K. Gaab [3]) untersuchte auf Veranlassung von Haenle einen *Dattelhonig,* wie er im Innern von Algerien gewonnen wird. Das Product verdient eher den Namen Dattelsirup als Honig, es ist von süssem, unangenehmem Geruch und Geschmack, der zuerst an Sir. hollandicus erinnert, erst nach dem Verschlucken tritt der Geschmack nach Datteln hervor. Dattelhonig ist braunschwarz ohne Aroma, nach längerem Aufbewahren krystallisirt ein Theil aus; er besitzt schwach saure Reaction, dreht (in Lösung 1:2) 20° nach links, enthält Spuren Dextrin, 0,9301 % Chlor und 0,1862 % Schwefelsäure.

Phytelephas. Die *Kieselzellen in der Steinschale der Steinnuss* hat H. Molisch [4]) näher untersucht.

Sadina serrulata. Die Beeren der Pflaumpalme, Saw palmetto, werden als ein vorzügliches Sedativum, Diureticum und Tonicum gerühmt und die Anwendung derselben bei allen möglichen Krankheitserscheinungen empfohlen. Der wirksame Stoff soll ein hygroskopisches Glykosid sein, welches einen ausserordentlich bitteren Geschmack besitzt und sich nur für äussere Anwendung eignet [5]).

---

1) Central-Organ f. Waarenk. u. Technol. 1891, 1. 2) The Pacific Record 1891, 110; auch Repertorium der Pharm. 1892, 22. 3) Journ. d. Pharm. v. Elsass-Lothr. 1891, 40. 4) Centralorgan f. Waarenk. u. Technol. 1891, 103, Repertor. der Pharm. 1891, 96. 5) The New Idea 1891, Vol. III, No. 8, 260.

Pangiaceae.

Pangium edule Reinw. Durch den von Gresshoff geführten *Nachweis von Blausäure* in den Samen wird ein eigenthümlicher Gebrauch derselben, über welchen A. G. Vorderman [1]) berichtet, erklärlich. In dem sundanesischen Theile von Bantam werden fein gehackte und 2 Tage an der Sonne getrocknete Samen der dort als „Potzang" bezeichneten Pflanze zum Ersatze des Salzes bei der Conservirung frischer Fische benutzt. Bei der Zubereitung wird die grobkörnige, hellbraune Potzangmasse entfernt oder von Einigen auch mit den Fischen gekocht, wodurch diese bitteren Beigeschmack bekommen, aber nicht giftig sind, da die Blausäure sämmtlich verflüchtigt wird.

Papaveraceae.

Bocconia. Die Rinde mehrerer, bisher noch nicht beschriebener Bocconia-Arten finden nach H. Rusby [2]) im tropischen Amerika bei den Eingeborenen vielfache arzneiliche Anwendung, Diese Bocconiaarten sind 15—20 Fuss hohe Bäumchen, wohl die einzigen, welche die Familie der Papaveraceen aufzuweisen hat und welche in ihrem Aussehen dem Sassafras-Baum zu vergleichen sind. Die Rinde von B. frutescens L. besitzt einen scharfen, stechenden narkotischen Geruch, welcher zum Niesen reizt und einen sehr scharf stechenden an Sanguinaria erinnernden Geschmack. Beim Auskauen wird der Speichel orangefarben. Die Dicke beträgt $^1/_{12}$—$^1/_4$ oder an der Wurzelrinde $^1/_2$ Zoll. Die Oberfläche der jüngeren Rindenstücke ist glatt und silberartig mit zahlreichen kleinen, schwarzen oder braunen Flecken bedeckt; bei älteren Stücken wird sie rissig, verliert die Flecke und die silberglänzende Oberfläche und wird durch eine rauhe, graurothbraune Korkschicht ersetzt. Die Innenfläche ist zimtbraun, tief aber nicht grob gradlienig gestreift und nicht glänzend. Die Korkschicht ist beträchtlich entwickelt und mit kurzen breiten Längsrissen versehen. Die Innenrinde ist verhältnissmässig dünn. Die jüngeren Stücke haben eine wachsartige Consistenz und eine wachsglänzende Oberfläche von orangebrauner, Gummi-Gutti ähnlicher Farbe. Auch die Innenrinde ist in ihrer ganzen Schicht so gefärbt und wird von zahlreichen hellbraunen Markstrahlen durchzogen, welche den vierten oder dritten Theil so breit sind, als der Zwischenraum. Der Schnitt durch die Aussenrinde ist härter, sie enthält aber zahlreiche Schichten, welche beim Querschnitt der Innenrinde an Farbe und Aussehen gleichen. Unter dem Mikroskop zeigt es sich, dass die Markstrahlen dunkler gefärbt sind, als die Zwischenräume. Nach der Innenseite zu sind hellgelbe Gruppen von Bastfasern gelagert, umgeben von den weitlumigen Milchgängen. Alle Parenchymzellen, besonders aber

---

1) Teysmannia 1891, 367 durch Pharm. Ztg. 1891, 711.
2) Bullet. of Pharm. 1891, Vol. V. No. 8. 355.

die der Markstrahlen sind mit Oeltröpfchen dicht erfüllt. Auf dem Längsschnitt zeigt es sich, dass die Bastbündel krummläufig sind. Die Bastzellen sind sehr kurz mit weiten und zahlreichen Poren in ihren Wandungen. Die Siebröhren sind verzweigt und wechseln mit den zahlreichen Gruppen von Milchröhren ab. Sie enthalten meist in ihren Endigungen nahezu farblose, den ganzen Raum ausfüllende Massen. Die Milchröhren sind sehr eng und enthalten an ihren Wandungen sehr kleine, unregelmässige, zerreibliche Massen. — Die Rinde von B. arborea ist viel harziger und stammt wahrscheinlich von der Wurzel. Der Geruch ist nicht so stechend, der Geschmack ist ähnlich dem der vorigen, aber weniger bitter und weniger scharf. Die Dicke beträgt 1/4 Zoll. Die Rinde ist etwas schwerer als die vorige. Die Korkoberfläche ist rostfarben, unregelmässig und breit gespalten und fein gestreift. Die Innenfläche ist tief rothbraun, kurz netzartig gestreift, stark wachsglänzend und mit glänzenden Harzpartikelchen besetzt. Die Markstrahlen sind schwach, schmal und sehr unregelmässig. Die Korkzellen sind von hellrother Farbe, die Bastbündel sind zahlreich, geschlossen gruppirt und die Zwischenräume sind blutroth gefärbt. Die Oeffnungen der Milchgefässe sind weniger zahlreich, die Oeltropfen kommen nicht so zahlreich vor, dagegen ist an Harz mehr vorhanden. Die Bastfasern sind etwas länger, das Siebgewebe ist tiefer roth gefärbt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese an wirksamen Stoffen reiche Rinde eine medicinische Rolle spielen wird.

Eschscholtzia californica Cham. Die Heimath dieser prachtvollen Gartenpflanze ist westlich der Rocky Mountains. Cultivirt wird dieselbe im Westen und es ist dabei nur zu beachten, da die Pflanze mit jedem Boden vorlieb nimmt, dass man im Frühling auf die 3 bis 4 Zoll von einander eingelegten Samen einen kleinen Erdhügel häufelt. Als weitere dankbare Varietäten werden erwähnt: E. compacta, E. tenuifolia, E. crocea, E. alba-rosea etc. [1]).

Papaver somniferum. Die Umgestaltung des Opiumhandels in der Zukunft erörtert Holmes [2]). Es handelt sich um die Frage, was aus der indischen Mohncultur werden soll, wenn die Chinesen in Folge der stetig wachsenden Opiumproduction in China auf das indische Opium nicht mehr angewiesen sind. Das gegenwärtige indische Product mit seinen 30 % Wasser, seinen 4 % Morphin und seinem grossen Gehalte an Narkotin kann Niemand gebrauchen als der Chinese. Es würde sich nun fragen, ob das gegenwärtige Product so billig geliefert werden kann, dass es sich lohnte, dasselbe zur Fabrikation von Morphin zu verwenden, oder ob die gegenwärtige Productionsweise, bei welcher gewiss ein grosser Theil des Morphingehaltes verloren geht, verlassen werden muss. Für letzteres spricht sich Holmes aus.

---

1) The Pacific Record 1891, 215.
2) Pharm. Journ. and Transact. 1891, 252 d. Pharm. Ztg. 1891, 712.

Ueber *Opiumproduction und Opiumrauchen in China* von Simmonds[1]). Dass der Import des englischen (indischen) Opiums in der That gelitten hat, beweisen folgende Zahlen. Der Werth des importirten Opiums betrug:

1850— 5,973,392 Lire	1880—14,323,314
1860— 9,054,394 „	1890—10,115,936
1870—11,693,340 „	1891— 9,261,814

Indessen ist die Einfuhr immer noch eine beträchtliche; es wurden importirt im

	April 90—April 91	April 91—Sept. 91
China, Hong-Kong und Handelshäfen	97863 cwts	48995 cwts
Cochin China	705 „	528 „
Straits Settlement	20328 „	11163 „
And. Länder	731 „	545 „
	119627 cwts	61231 cwts

In den Provinzen Shansi, Shensi, Honan und Chili wurden 1890 nicht weniger als 38000 piculs (1 picul = 1¼ hundudweight = cwt) producirt, welche per catty = 1⅓ Pfund engl. 13—27 sh. erzielten. Das Gewicht des einheimischen Opiums wird natürlich mit einer ganzen Reihe fremder Stoffe vermehrt. Man findet in demselben getrocknete Blüthen, Sesamsamen, Pech, Gyps etc. In den verschiedenen Opiumrauchsalons, von denen Chifoo z. B. 135 besitzt, wird immer nur eine bestimmte Sorte Opium geraucht; also entweder reines fremdes Opium oder gemischtes fremdes, reines einheimisches, gemischtes einheimisches, Mischungen als halb fremden und halbeinheimischen etc. Das einheimische Opium differirt in der Farbe, je nach der Beschaffenheit des Bodens, aber es giebt nur eine Varietät der einfachen Droge. Der Geschmack ist derjenigen des fremden Opiums sehr ähnlich und Verschiedenheiten in der Beschaffenheit werden nur durch die grosse Anzahl der Verfälschungsmittel hervorgebracht. — Die Production in den einzelnen Districten (1890) wird durch folgende Zahlen veröffentlicht: Tientsin 38000, Chifoo 28400, Ichang 2000, Wuhn 1500, Schanghai 4500, Wenchow 6000 piculs etc. Diese Zahlen sind in den meisten Fällen noch viel zu niedrig gegriffen, und es ist fernerhin sicher, dass in den westlichen Distrikten noch ungeheure Mengen producirt und dort schon verbraucht werden.

Indisches Opium. In Rücksicht auf die Gefahr, welche dem englischen Opiumhandel durch die Opiumcultur in China droht, wird auch noch von anderer Seite die Frage angeregt, ob es nicht möglich wäre, das indische Opium für die Morphin-Darstellung zu verwenden. Das indische Opium enthält indessen nur 2,98—3,71 % Morphin und 3,4 bis 3,71 % Narcotin. Dieser geringe Alkaloïdgehalt gegenüber dem Opium aus Klein-Asien wird darauf zurückgeführt, dass die Mohnpflanzen des indischen Opiums Papaver somniferum var.

1) Bullet. of Pharmacy 1891, 554.

album darstellen, während türkisches Opium von P. somniferum var. glabrum gewonnen wird. Ob indessen diese Varietät dort gedeihen und Opium von so hohem Alkaloïdgehalt wie das türkische liefern wird, ist natürlich noch zu untersuchen [1]).

Alfred Dohme [2]) giebt von den bisher bekannt gewordenen *Methoden der Opiumprüfung* derjenigen der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten den Vorzug, weil sie vollständig ungefärbte und reine Krystalle liefert. Er fand folgende Werthe:

	Merck-Opium %	Gehe-Opium %
Nach Flückiger . . .	9,52	13,95
„ Squibb	11,67	16,52
„ U. S. P. . . .	11,44	15,00

Die hohen Werthe der Squibb'schen Methode sind unzweifelhaft bedingt durch die Unreinheit der Krystalle. Der Verfasser hat ferner versucht, ein Morphinpikrat darzustellen, welches vielleicht analytisch verwendet werden könnte, allein dasselbe war in 500 Theilen Wasser und 800 Theilen Alkohol löslich, für diese Zwecke also untauglich.

Nach H. Beckurts (s. auch S. 7) sind die empfehlenswerthesten Methoden der *Werthbestimmung des Opiums* die im Jahresber. 1890, 455 mitgetheilte *abgekürzte Morphinbestimmung nach E. Dieterich* (die erhaltene Menge Morphin mit 25 multiplicirt, ergiebt den Procentgehalt des Opiums an Morphin), sowie *die Hager'sche Kalkmethode* in der Modification von Beckurts (s. Jahresber. 1887, 118). Das abgeschiedene Morphin wird nach Beckurts nicht gewogen, sondern maassanalytisch bestimmt.

Ungarisches Opium. Andreas Deér [3]) erhielt nach den Vorschlägen Terier's und Flückiger's aus etwa 340 Mohnköpfen 16 g Opium, welches, völlig trocken, eine lichtbraune, dem Lactucarium ähnliche spröde Masse darstellte und stärker wie das asiatische Opium roch. Bei der qualitativen Prüfung liessen sich Morphin, Narkotin, Codeïn, Narceïn und Thebaïn, sowie Mekonsäure nachweisen; Mekonin wurde nicht gefunden. Eine nach Flückiger-Squibb ausgeführte Morphinbestimmung ergab 16,24 % Morphinhydrat; das ungarische Opium enthält ferner 66,64 % wasserlösliche Bestandtheile.

Ueber *Bestimmung des Morphingehaltes im Opium* von L. van Itallie [4]). Anlässlich der Untersuchungen von Loof und Dieterich über Morphinbestimmung im Opium schlägt Verfasser eine abgekürzte Morphinbestimmung vor als Modification der von der Niederländischen Pharmakopöe angenommenen Methode. Die Abkürzung besteht darin, dass man die Mischung des Opiums mit Kalk und Wasser nicht mindestens 12 Stunden, sondern nur während einer Viertelstunde macerirt und ferner, dass man nach

1) The Chemist and Drugg. 1891, Vol. 39, 613. 2) Americ. Journ. of Ph. 1891, 161. 3) Pharm. Rundsch. Prag. 1891, 67. 4) Nederl. Tydschr. voor Pharm. 1891, 297.

Filtration und Hinzufügung des Aethers, des Benzols und des Ammoniumchlorids nicht erst nach Verlauf von 24 Stunden, sondern schon nachdem man die Mischung während 10 Minuten anhaltend und kräftig geschüttelt hat, die Aetherschicht entfernt. Wenn eine Emulsionsbildung eingetreten ist, so empfiehlt Verfasser nach dem Schütteln abermals 10 cc Aether hinzuzufügen, um die Emulsion zu zerlegen. Bei normalem Opium scheidet die Aetherschicht sich aber bald ab und ist diese zweite Hinzufügung unnöthig. Diese abgekürzte Methode ist ebenso genau wie die Methode der Pharmacopoea Nederlandica und führt zu denselben Resultaten, sie hat aber vor dieser letzteren den Vortheil, dass sie innerhalb $1^1/_2$—2 Stunden ausgeführt werden kann und dass das abgeschiedene Morphin sich weniger an die Glaswände festsetzt. Das Morphin scheidet sich zwar in weniger gut gebildeten Krystallen ab, jedoch hat dies keinen Einfluss auf die Reinheit der Krystalle. Danach verglich Verfasser die Resultate seiner Methode mit denjenigen der Dieterich'schen Methode und fand, dass bei der letzteren die Alkaloïdausbeute 1 bis 2 % niedriger ist. Dass diese geringere Ausbeute ihren Grund nicht in der grösseren Reinheit des abgeschiedenen Alkaloïds findet, bewies Verfasser durch vergleichende Untersuchungen (Löslichkeit in Kalkwasser, Bestimmung des Aschengehaltes, Abwesenheit von Meconsäure). Die grössere Ausbeute bei Anwendung der Methode der Niederländischen Pharmakopöe kann wahrscheinlich dadurch erklärt werden, dass durch die Maceration mit Kalk das Morphin dem Opium besser entzogen wird.

Ueber eine *optische Bestimmung des Morphins im Opium* berichtete A. Lambert[1]). Für Morphin in saurer Lösung steigt, wenn man bei etwa 15° C. arbeitet, der Werth $[\alpha]_D$ regelmässig um 12', wenn der Titer um $^1/_{1000}$ verringert wird, oder um 2° für eine Verringerung von $^1/_{100}$. Lässt man die Menge des Morphins von 2,5 bis 0,8 % variiren, so erhält man für $[\alpha]_D$ alle Werthe zwischen — 119° und — 122° 24', und es ergiebt sich 124°, wenn man die Menge des Morphins auf Null reducirt. Das Rotationsvermögen des Morphins für den Streifen D der Natriumflamme lässt sich also ausdrücken durch $[\alpha]_D = -(124 - 2p)$, worin p die Menge des in 100 cc der untersuchten Lösung enthaltenen Morphins in g bedeutet. Kennt man umgekehrt die Ablenkung $\alpha°$, welche eine Lösung von 0,2 m liefert, so ist der Procentgehalt Morphin gegeben durch die Formel:

$$p = 31 - \sqrt{961 - 25\alpha}.$$

Weiter findet man durch Berechnung und Versuch, dass 1 g Morphin in 112 bis 113 cc gelöst sein müssen, um eine Ablenkung von 10 Saccharimetergraden (oder 2,167 Bogengraden) zu bewirken. — Wird Opium mit Kalkmilch ausgezogen, so löst sich

1) Journ. de Ph. et de Ch. 1891, Ser. XXIII, 593 durch Pharm. Centralh. 1891, 443.

alles Morphin und verschiedene andere optisch active Stoffe; fügt man aber zu der so erhaltenen Lösung Salmiak, so wird das Morphin gefällt. Prüft man daher die Lösung vor und nach dem Zusatz von Salmiak, so gestattet die allein durch das Morphin bedingte Differenz der Ablenkungen die Bestimmung der Menge der letzteren. Die Lösung ist vor der Prüfung zu entfärben, am besten mittels schwefliger Säure. Die Prüfung wird wie folgt vorgenommen: Eine mittlere Probe von 15 g Opium wird mit 6 g gelöschten Kalkes sorgfältig verrieben, nach und nach fügt man 150 cc Wasser hinzu, lässt unter zeitweiligem Rühren eine halbe Stunde stehen und filtrirt. 53 cc werden mit 1 cc Essigsäure, 2 cc Wasser, 1 g gepulverten Natriumsulfits und einigen Zinkstückchen versetzt, worauf man rührt, um die Lösung zu begünstigen. Nach einer Viertelstunde filtrirt man, prüft die Flüssigkeit in 0,2 m dicker Schicht polarimetrisch und notirt die Anzahl n der Saccharimetergrade. Sodann versetzt man 60 cc der ursprünglichen Kalklösung mit 3,5 g gepulvertem Salmiak und rührt stark 5—10 Minuten lang, um die Fällung des Morphins zu beschleunigen. Man filtrirt, versetzt 41 cc der Flüssigkeit mit 1 cc Essigsäure, 0,75 g Natriumsulfit und einigen Zinkstückchen. Nach einer Viertelstunde wird filtrirt und die Ablenkung $N - n$ giebt die Menge des in 100 Th. Opium enthaltenen Morphins. (Vermisst wird hierbei der Hinweis auf einen Vergleich der mit anderen als brauchbar erkannten Methoden erhaltenen Ergebnisse).

Die *chemische Beschaffenheit des Opiums* auf dem Wege der Dialyse festzustellen, hat Alfr. Dohme[1]) unternommen. 50 g fein gepulverten Opiums wurden mit Wasser angerieben, der Dialyse unterworfen, welche unter Erneuerung des angewendeten Wassers 3 Monate fortgesetzt wurde. Die dialysirte Flüssigkeit wurde abgedampft und der hierbei entstehende Niederschlag, welcher sich als mekonsaures Calcium erwies, durch Filtriren entfernt. Das sauer reagirende Filtrat enthielt Morphin, Narkotin, Narceïn, Kodeïn, Schwefelsäure und Mekonsäure. Die Bestimmung der Schwefelsäure mittels Chlorbaryum ergab 2,6 % Schwefelsäure, die Bestimmung der Gesammtalkaloïde 20,52 %, darunter 11,79 % Morphin. — Wurde an Stelle des Wassers Amylalkohol angewendet, so war in letzterem kein Alkaloïd, wohl aber freie Mekonsäure nachweisbar. — Das angewandte Opium enthielt 3,89 % Asche, welche sich aus folgenden Bestandtheilen zusammensetzte: SiO_2 11,14, P_2O_5 8,07, SO_3 28,39, Fe_2O_3 1,98, CaO 9,04, MgO 8,31, K_2O 30,19, CO_2, HCl etc. 2,88 %. Die Gesammtresultate lassen sich folgendermaassen zusammenfassen: 1. Die freie Säure im wässerigen Opiumextract ist Mekonsäure. 2. Die Kieselsäure ist in Form von Sand vorhanden, der Kalk ist an Phosphorsäure, während die Magnesia und Kali wahrscheinlich an organische Säuren und zum Theil an Schwefelsäure ge-

1) Americ. Journ. of Pharm. 1891, 164.

bunden sind. Es ist mehr als genügend Schwefelsäure vorhanden, um sämmtliche Alkaloïde, mit Ausnahme des Narkotins, als schwefelsaure Salze zu binden. Dieselben würden nach der Berechnung nur 2,0 % H_2SO_4 erfordern, während 2,6 % vorhanden sind. 4. Das Narkotin ist als eine schwache Base an einen Theil der Mekonsäure gebunden.

Injectio Opii. Von gleichem Werthe wie das Morphinphtalat und von hervorragender Bedeutung für den subcutanen Gebrauch ist nach E. Bombelon [1]) die Verbindung der Mekonsäure mit allen Opiumalkaloïden; dieselbe ist haltbar, ohne Schmerz an der Einstichstelle und viel schmerzstillender als Morphininjectionen; dabei braucht der praktische Arzt viel weniger wie von Morphin, so dass die Gefahr der Morphinsucht viel geringer ist. Die von Bombelon hergestellte Injectio Opii enthält in 1/10 Spritze, also 0,1, die Mekonsäureverbindung aller Alkaloïde aus 0,01 Opium.

Koenig, G., Beiträge zur Kenntniss der Alkaloïde aus den Wurzeln von *Sanguinaria Canadensis und Chelidonium majus* [2]). Siehe u. Alkaloïde.

Papilionaceae.

Von *mexikanischen Drogen,* welche in die neue mexikanische Pharmakopoe aufgenommen worden sind, erwähnt Maisch [3]) folgende aus der Familie der Leguminosen. *Oxytropis Lamberti,* eines der Locokräuter, wird als Zahnschmerzmittel erwähnt; das gequetschte Kraut wird in cariöse Zähne gesteckt. Als Adstringens, Antisepticum und Antiperiodicum benutzt man das Rhizom von *Calliandra grandiflora.* Es ist 2—6 cm dick, gewunden, aussen röthlichbraun, innen weiss, geruchlos und enthält Harz und Tannin. Man giebt es zu 5 bis 6 g in Abkochung (1 : 20) oder in Tinctur. Die Mexikaner nennen es Engelshaar (caballos de angel), Lele oder Pambotano, doch werden alle diese Namen auch für eine sehr verbreitete Malvacee, *Pachira macrocarpa* Schlechtd., gebraucht, deren Blätter und Blüthen viel Schleim enthalten und bei Augenentzündungen in Ansehen stehen, während die essbaren Samen ein cacaobutterähnliches Fett einschliessen, das zur Herstellung harter Seifen dient. *Melilotus parviflora* Desrouss. ist in Mexiko naturalisirt und wird als Stimulans benutzt, aber häufig mit Medicago polycarpa verwechselt, die sich leicht durch ihre spiralig gewundenen, mit krummen Stacheln besetzten Früchte unterscheidet.

Arachis hypogaea L. Nach einem Konsularbericht [4]) wird Arachis hypogaea auf Formosa in den Ebenen zwischen den Hügeln und der Westküste in grossen Mengen cultivirt. Das aus den Samen gewonnene Oel dient in ausgedehntem Maasse als Nahrungsmittel und zu Beleuchtungszwecken. Die Gewinnung des Oeles

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 523. 2) Zeitschr. f. Naturwissenschaften f. Sachsen u. Thüringen, 5. Folge, Bd. I, Hft. 6. 3) Amer. Journ. of Pharm. 1891, 67 durch Pharm. Ztg. 1891, 251. 4) The Chemist and Drugg. 1891, 39, 345.

geschieht in der Weise, dass man die Nüsse zuerst in grossen, aus Mauerwerk aufgeführten Behältern trocknet und alsdann in rotirenden Trommeln röstet, wodurch die Hülsen abfallen und die Samen durch Sieben leicht getrennt werden können. Die gepulverten Samen werden in Kuchen geformt und mit Hülfe primitiver Pressen ausgepresst, 1 Centner Nüsse giebt 25 Pfund Oel im Werthe von 30 Schilling. Die Pressrückstände werden als Dünger verwendet.

Astragalus. Eine *Darstellung der medicinisch wichtigen Astragalusarten* giebt G. Planchon[1]). Es wird auf die eigenthümliche Form hingewiesen, welche die Angehörigen dieser Gattung in den asiatischen Steppen durch Dornenbildung gegenüber den krautigen Formen von Mitteleuropa und Nordamerika angenommen haben, und die ihnen den Namen Tragacantha verschafft hat. Als Mittelform erscheint die in der Provence häufige Species A. Marsiliensis Lam. Hinsichtlich der besprochenen krautigen Arten ist es von Interesse, dass eine grössere Anzahl, darunter in erster Linie Astragalus glycyphyllos L., der Hauptrepräsentant der Gattung in Deutschland, als Diureticum benutzt worden ist. Man könnte nach den pharmakodynamischen Untersuchungen von Albertoni, Sér u. A., welche die harntreibende Wirkung der Zuckerarten erwiesen haben, hierbei an den Zuckergehalt von A. glycyphyllos, den süssen Geschmack der Blätter der geradezu als falsches Süssholz (faussa réglissa) bezeichneten Pflanze, denken. Aber der gleiche Effekt ist auch noch an Arten beobachtet, die nicht süss schmecken. In Frankreich hat man z. B. Astragalus hamosus in derselben Weise therapeutisch benutzt, auch die bitter-süssliche Wurzel von A. exscapus, früher ein gepriesenes Antisyphiliticum, ist als diuretisch bezeichnet. Die Wurzeln von A. monspessulanus L. und die in Sibirien als harntreibendes Mittel benutzte Wurzel von A. ammodytes enthalten viel Zucker. Es liegt aber keineswegs ausserhalb des Bereiches der Möglichkeit, und besonders wahrscheinlich ist dies bei A. exscapus L., dass der Zucker von einem Glykoside herrührt, der beim Kauen durch die Diastase gespalten wird. Wirksame Principien scheinen ja doch nach den Versuchen von Ott in einzelnen nordamerikanischen Astragali, die zu den sog. Locokräutern gehören, zu existiren.

Cercis canadensis L.[2]) ist im östlichen Theile von Nordamerika einheimisch. Das Fluidextract der Rinde ($^1/_4$—1 Fluiddrachme) wird als vorzügliches Mittel bei Diarrhöe und chronischer Ruhr empfohlen. Cercis canadensis ist ein 35 bis 50 Fuss hoher Baum, welcher wegen seines schönen Aussehens vielfach cultivirt wird. Die Blätter sind rundlich, herzförmig, zugespitzt mit hinfälligen Nebenblättern. Die purpurrothen Blüthen erscheinen vor den Blättern und stehen in Doldentrauben. Sie sind unvollständig

1) Journ. de Ph. et de Ch. 1891, XXIV, 473 d. Pharm. Ztg. 1892, 118.
2) The Pharmakology of the newer Materia medica 1891, XI, 864.

schmetterlingsförmig und besitzen einen sauren Geschmack. Die Frucht ist eine vielsamige Hülse, deren obere Naht geflügelt ist. Das Holz des Baumes ist schwer, hart, leicht polirbar, von dunkelbrauner Farbe.

Crotalaria sagittalis L. Gelegentlich ihrer Untersuchungen über die mehrfach in den letzten Jahresberichten erwähnten *Loco-Kräuter* fanden F. B. Power und J. Cambier[1]), dass in einem dieser Kräuter, in C. sagittalis, ein oder mehrere giftige Alkaloïde vorhanden sind. Es ist eine einjährige überwinternde Pflanze, 1—1$^{1}/_{2}$ Fuss hoch, mit vielen Zweigen, anfangs auch unten, später nur oben beblättert; der runde, an einzelnen Stellen geflügelte Stamm ist mit weissen Haaren bedeckt; die am besten entwickelten Blätter sind 1$^{1}/_{2}$—2 Zoll lang und $^{1}/_{2}$ Zoll breit, fast eirund, an beiden Enden zugespitzt, mit deutlicher, vom Grunde bis zur Spitze verlaufender Mittelrippe und zahlreichen Seitenadern, ganzrandig, oben, unten und am Rande mit weissen Haaren besetzt. Die Blüthen sind gelb und denen der Gartenerbse ähnlich, von etwa $^{1}/_{4}$ Zoll Durchmesser, Blüthenstiele und Kelch sind stark behaart. Die den Erbsen ähnlichen, aber kleineren Hülsen sind $^{3}/_{4}$—1 Zoll lang und von $^{1}/_{8}$ Zoll Durchmesser, fast rund, an beiden Enden abgestumpft, oben geschnäbelt, glatt, im reifen Zustande dunkelpurpurn; die Samen 2—3 Mal so gross wie Stecknadelknöpfe, unregelmässig rund oder platt, glatt und in reifem Zustande dunkelbraun, anfangs oben in der Hülse in doppelter Reihe festsitzend, später abfallend und rasselnd. Das Kraut wächst in den meisten östlichen Staaten von Neu-England bis Florida, Jowa und Arkansas. Die aus den Samen und aus dem Kraute (als Hydrochlorat) erhaltene Alkaloïdmenge reicht zu genauen Untersuchungen nicht aus, doch machte 0,2 bei Katzen Speichelfluss, Schäumen des Mundes und später heftiges Erbrechen. — Auch in *Astragalus molissimus* scheinen Pflanzenbasen zu existiren.

E. Sayre[2]) dagegen hat mit den genannten Pflanzen eine ganze Reihe chemischer und physiologischer Versuche angestellt, welche zu einem durchaus negativen Resultate führten. Die Frage der Locokräuter bleibt also immer noch ungelöst.

Cytisus Laburnum. Ueber Cytisin s. Alkaloïde.

Derris elliptica. Ausser von Antiaris toxicaria soll auch von Derris elliptica ein sogenanntes Pfeilgift bereitet werden. Jedenfalls sind drei Varietäten des malaiischen Ipohgiftes festgestellt[3]).

Galega officinalis. Ueber die *galaktagogen Eigenschaften* dieser Pflanze berichtet Carron de la Carrière[4]). Derselbe stellte nach Anwendung eines wässerigen Extractes der frischen Pflanze sowohl eine Vermehrung der Quantität als auch der Qualität der Milch, zu gleicher Zeit eine Zunahme der Gesammt-

1) Pharm. Rundsch. 1891, IX, 8. 2) Bull. of Pharm. 1891, 8.
3) The Pharm. Journ. and Transact 1891, 761.
4) The therap. Gazette 1891, XV, 266.

ernährung fest. Das wässerige Extract der frischen Pflanze ist von fast schwarzer Farbe und hervorstechendem Geruch, dasselbe ist löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. Ein Infusum von 50 Th. Blättern auf 1000 Th. Wasser besass eine grünlich-gelbe Farbe, einen aromatischen Geruch und einen nicht unangenehmen Geschmack. Carrière verordnete das wässerige Extract in Dosen von 0,5 bis 1,0; pro die 1,0 bis 5,0.

Glycyrrhiza glabra. Ueber die *Cultur des Süssholzes und die Darstellung des Lakritzensaftes in Calabrien sowie über Analysen des Lakriz Marke Cassano* berichtet van Gorkom[1]). Glycyrrhiza glabra bedarf vier Jahre, um brauchbare Wurzeln zu liefern. Die Pflanze besitzt eine 1 m tief in den Boden eindringende Hauptwurzel, mit zahlreichen kräftigen Seitenwurzeln, welche abermals zahlreiche, sich leicht wiederherstellende und vervielfältigende Seitenwurzeln aussenden, welche das Süssholz darstellen. Die Hauptwurzel muss bei der im Winter stattfindenden Ernte sorgfältig geschont, und die Nebenwurzeln können bis 50—60 cm Tiefe entfernt werden. — Eine im Utrechter pharmaceutischen Laboratorium ausgeführte Analyse von 2 Sorten Lakriz Cassano (die eine Handelswaare, die andere aus der Fabrik direct erhalten) ergab in 100 Th.:

	Handelswaare	Fabriksorte
Wasser	15,22	13,4
Asche	4,37	4,1
In Wasser unlösliche Bestandtheile	26,41	24,92
Glycyrrhizin (als Ammoniakverbindung bestimmt)	8,85	9,36

Der Gehalt an Gummi war 8,62, an Zucker 4,61 %.

Ueber *Süssholz von den Ufern des Tigris und Euphrats* im Sandschak Basra (Bassora) liegt ein Bericht von Consul Chenevix-Trench[2]) vor.

Ueber *Extract- und Aschenbestimmungen von Süssholz verschiedener Herkunft* theilte H. Unger[3]) Folgendes mit. Russisches geschältes Süssholz lieferte 36,06; 37,752 (= 6,89 % Asche); 31,250 % Extract. Selbst geschnittene russische mundirte Rad. Liquiritiae gab 6,199 % Asche auf lufttrockene Substanz bezogen. Ein grobes Pulver eigener Darstellung aus russischem Holz gab 9,96 % Wasser, 6,701 % Asche auf lufttrockene und 7,44 % auf wasserfreie Substanz; selbst gestossenes feines Pulver 40,68 % Extract, 6,18 % Asche. — Gekauftes, aus einer ungeschälten Wurzel gemahlenes, sehr billiges mittelfeines Pulver ergab 36,85 % gut schmeckendes Extract und 9,4802 % Asche auf lufttrockene Substanz berechnet. Ein feinstes Pulver (fremdes Muster) von russischer mundirter Wurzel enthielt = 9,37 % Feuchtigkeit, 7,58 % Asche auf wasserfreie Substanz bezogen, 6,86 % auf luft-

1) Nederl. Tijdsch. II, 357 durch Pharm. Ztg. 1891, 36, 175.
2) The Pharm. Journ. and Transact 1891, No. 1109, 247 s. auch Repert. der Pharm. 1892, 15.
3) Pharm. Ztg. 1891, 36, 222.

trockne Substanz bezogen. Dagegen erhielt Verf. aus eigener ganzer und ungeschälter Alicantewurzel 14,57; ein anderes Mal 22,23 % Extract; aus gleichwerthiger Alicantewurzel 10,21 % Feuchtigkeit und 6,12 % Asche auf lufttrockene und 6,82 % Asche auf wasserfreie Substanz bezogen. Die Extractlösungen dieser letzteren Wurzel mit so auffallend geringem Extractgehalt gähren ungemein leicht und ist vermuthlich daran ein zu lässiges Behandeln der frisch gegrabenen Wurzel Schuld. — Specifisches Gewicht und Gehalt einiger Extractlösungen Extr. liquid. e. rad.:

Specifisches	Gewicht	1,1540	=	39,92 %	Trockenrückstand
"	"	1,1315	=	33,92 "	"
"	"	1,1485	=	33,40 "	"
"	"	1,0275	=	8,40 "	"
"	"	1,0245	=	6,64 "	"
"	"	1,0235	=	6,24 "	"
"	"	1,012	=	3,302 "	"
"	"	1,005	=	1,400 "	"
"	"	1,0025	=	0,78 "	"

Eine *Untersuchung von Cassano- und Santifranco-Lakritz*, welche im Preise bedeutende Unterschiede zeigen, hat Jac. Pollack [1]) ausgeführt. Derselbe fand:

	Cassano (Marke) %	Santi franco %
Wassergehalt (bei 100° C.) . . .	12,3	12,8
in kaltem Wasser unlöslich . .	26,7	20
auf wasserfrei berechnet . .	30,4	22,9
durch Ammoniak + Spiritus von 96 Volumproc. werden aus der wässerigen Lösung abgeschieden	19,35	24,05
auf wasserfrei berechnet . .	22,07	27,58
Glycyrrhicingehalt	13,57	13,74
auf wasserfrei berechnet . .	15,47	15,34
Aschegehalt	4,5	6,5
auf wasserfrei berechnet . .	5,13	7,44

Die hellbraune Asche von beiden Sorten besass eine starke alkalische Reaction und enthielt eine sehr bedeutende Menge Eisen und Phosphorsäure. Das mikroskopische Bild der in Wasser unlöslichen Stoffe zeigte für beide ungefähr dieselben Formelemente, nämlich in Kleister umgesetzte Amylumkörner und Fragmente von Holzfasern. Das Resultat der Analyse rechtfertigt deshalb den bedeutenden Preisunterschied der beiden Lakritzsorten nicht. Die erhaltenen Zahlen stimmen mit den in Hager's Handbuch der pharmaceutischen Praxis p. 666 für eine gute Handelswaare angegebenen auffallend überein.

Das deutsche Arzneibuch verlangt bei *Succus Liquiritiae*, dass der unlösliche Rückstand nach völliger Erschöpfung mit Wasser 25 % nicht übersteige, hat aber, worauf Cl. [2]) hinweist, einem schon beim Erscheinen der vorigen Ausgabe von mehreren

1) Apoth. Ztg. 1891, VI, 214.
2) Südd. Apoth.-Ztg. 1891, 194 durch Pharm. Centralh. 1891, 443.

Seiten gestellten Verlangen nicht Folge gegeben, dass nämlich dieser Rückstand auch nicht unter 15 % betragen dürfe, weil sonst eine Verfälschung mit wasserlöslichen Substanzen, Gummi, Stärkezucker u. s. w. naheliegt. Anwesenheit von organisirter Stärke würde eine Beimischung von Mehl beweisen; in den besseren Handelsmarken, wie sie ja auch allein mit Vortheil zum Reinigen benutzt werden, scheint niemals künstlich beigemischte Stärke sich zu finden. Cl. hält es für wünschenswerth, dass sich die direct aus der Wurzel bei uns dargestellten Präparate immer mehr einbürgern möchten.

Lupinus luteus L. Aus den Samenschalen hat A. Likiernik[1]) einen krystallisirbaren Stoff, das *Lupeol* abgeschieden. Zur Darstellung desselben wurde das aus einem grösseren Quantum der Samenschalen gewonnene Aetherextract mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Lösung eingedunstet und der Verdampfungsrückstand mit Wasser und Aether geschüttelt. Die von der wässerigen Schicht getrennte ätherische Lösung hinterliess das Lupeol, welches durch Zusammenschmelzen mit Benzoësäureanhydrid in das Benzoat übergeführt, durch Umkrystallisiren gereinigt und durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wieder zerlegt wurde. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt das Lupeol in langen farblosen Nadeln. Das Lupeol hat die Formel $C_{26}H_{42}O$, ist rechtsdrehend und schmilzt bei 204°. Bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich unter partieller Zersetzung und verbreitet dabei einen an Juchtenleder erinnernden Geruch. Das Benzoat des Lupeols krystallisirt aus der ätherischen Lösung in glänzenden, durchsichtigen, gut ausgebildeten Prismen der Formel $C_{26}H_{41}OC_7H_5O$, welche bei 250° schmelzen. Das Lupeol giebt eine charakteristische Reaction. Löst man nämlich eine geringe Menge desselben, etwa 0,01 g, in ungefähr 5 cc Chloroform und fügt 10 Tropfen Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen concentrirte Schwefelsäure hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit bald röthlich und geht im Verlaufe von etwa einer halben Stunde in ein intensives Violettroth über. Diese Reaction unterscheidet das Lupeol von den Cholesterinen.

Ononis spinosa L. In der Hauhechelwurzel fand Ernst Hoffmann[2]) ausser dem schon bekannten Glykosid *Ononin* ein weiteres, *Ononid* von der Formel $C_{19}H_{21}O_8$, welches mit dem Glycyrrhizin identisch zu sein scheint; ferner wurden 2 % Rohrzucker nachgewiesen.

Physostigma venenosum Balf. Ein Posten *falscher Calabarbohnen*, welche aus Japan stammen, sind in Hamburg zum Verkauf angeboten worden[3]). Dieselben sind als die Samen von *Canavalia obtusifolia D. C.*, einer der Physostigma sehr nahe stehenden Gattung, bestimmt worden. Die Samen sind 1,0 bis 1,5 cm lang, durchschnittlich 1 cm breit, unregelmässig viereckig, ca. 0,7 cm

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 183. 2) durch Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1891, 181. 3) Chem. Ztg. 1891, 828.

dick, von brauner Farbe, auf der schmalen Seite mit grossem, langgestreckten Nabel, der dunkelbraun umrandet ist. Die Kotyledonen sind von weisser Farbe und geschmacklos, was mit der Angabe von Kosteletzky, welcher sie sehr bitter nennt, im Widerspruch steht. Nach demselben enthält die ganze Pflanze viel Kathartin, also denselben Stoff, dem die Sennesblätter ihre Wirkung verdanken, die aber natürlich mit der Wirkung der echten Calabarbohnen nichts zu thun hat.

Pterocarpus erinaceus Poir, der Baum, von welchem seinerzeit das Originalkino stammte, soll jetzt die im Handel unter dem Namen *Rosenholz* befindliche Droge liefern, während der eingedickte Saft längst aus dem Handel verschwunden ist [1].

In den Samenschalen von *Pisum sativum L.* fand A. Likiernik [2]) einen Körper, welcher übereinstimmte mit dem von O. Hesse mit dem Namen Phytosterin belegten Gliede der Cholesteringruppe. Aus den Samenschalen von *Phaseolus vulgaris* erhielt er ein Gemenge, aus welchem durch fractionirte Krystallisation aus Weingeist zwei Substanzen isolirt werden konnten, von denen die eine links, die andere rechts polarisirte. Die erstere, vom Verfasser als Paraphytosterin bezeichnet, hat die Zusammensetzung $C_{26}H_{44}O$, krystallisirt aus Weingeist in breiten glänzenden Blättern und charakterisirt sich durch seine Reactionen als ein Glied der Cholesteringruppe. Es krystallisirt mit einem Molekül Krystallwasser. — Der zweite Körper, das Phasol, krystallisirt aus Weingeist, in welchem es leichter löslich ist als das Paraphytosterin, in kleinen glänzenden Tafeln. Es hat die Formel $C_{15}H_{24}O$ und schmilzt bei 189 bis 190°. Es krystallisirt wasserfrei. Nach Ansicht des Verfassers gehört das Phasol mit dem Cupreol, dem Quebrachol, sowie dem α- und β-Lactucerol in eine homologe Reihe.

Pueraria Thunbergiana Bth., eine japanische Pflanze, wird neuerdings unter dem Namen *Kudzu* in Frankreich cultivirt. Die Wurzeln produciren eine reichliche Menge Stärkemehl; der Stamm besitzt einen starken, zur Gespinstfaser geeigneten Bast, so dass diese Pflanze vielleicht Aussicht hat, sich in Europa einzubürgern [3]).

Robinia Pseudacacia L. Unterzieht man die Rinde dieses Baumes einer ähnlichen Behandlung wie sie zur Gewinnung des Ricins aus den Ricinusbohnen eingeschlagen wird, so erhält man einen äusserst *giftigen Eiweisskörper*, welcher nach R. Kobert [4]) weder mit dem Ricin noch mit dem Abrin identisch ist (über die Bestandtheile der Rinde siehe auch Jahresber. 1890, 124.)

Stylosanthes elatior Swartz. Die Droge ist das Kraut einer in Nordamerika einheimischen Leguminose, einer perennirenden Pflanze mit dreifach gefiederten Blättern, deren Nebenblätter an der Basis des Blattstieles herumlaufen. Die gelben Blüthen

---

1) The Pharm. Journ. and Transact. 1891, 761. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 187. 3) The Pharm. Journ. and Transact. 1891, 761. 4) durch Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1891, 124.

stehen in endständigen Köpfchen oder kurzen Aehren. Man giebt das Fluidextract bei Uterusleiden zu 0,6—1,3 cc [1]).

Toluifera Balsamum L. Bei Untersuchung der handelsüblichen Qualitäten *Tolubalsam* haben Gehe & Co. [2]) bisher noch keine gefunden, welche den vom deutschen Arzneibuche vorgeschriebenen Eigenschaften voll entspräche. Von Kalilauge wurde der Balsam nur dann annähernd klar gelöst, wenn man 4 bis 5 Theile Wasser zusetzte. Ferner löste Schwefelkohlenstoff sowohl von weichem als auch von hartem Balsam durchschnittlich 20 %. Das Arzneibuch erlaubt nur die harte Waare, welche indess im Markte weit seltener unverfälscht anzutreffen ist als die weiche, und es kann deshalb nicht ausbleiben, dass der weiche Balsam an den Hafenplätzen durch Zusatz von Colophonium häufig künstlich gehärtet werden wird. Quantitativ ist diese Verfälschung nach dem in Schwefelkohlenstoff löslichen Theile sehr leicht zu bestimmen. Gehe & Co. haben in der Regel 10 bis 15 % Zusatz gefunden. Durch einfache Erwärmung lässt sich weicher Balsam mit 5 bis 8 % Verlust ohne jeden Zusatz leicht härten; doch bleibt sein Verhalten in Kalilauge sowie Schwefelkohlenstoff wie zuvor angeführt.

Ueber *basische Stickstoffverbindungen aus den Samen von Vicia sativa und Pisum sativum* berichtet E. Schulze [3]). Nach seinen umfassenden Untersuchungen kann man aus den Wickensamen Cholin und Betaïn, aus den Erbsen Cholin und eine dem Betaïn ähnliche Base abscheiden. Das Betaïn war bisher nur in den Baumwollsamen durch Rittershaus und Weger, das Cholin in den Baumwollsamen und in den Bucheckern durch Böhm, ferner von Jahns im Bockshornsamen, in den Areca- und Erdnüssen, in Hanfsamen und Linsen gefunden worden. Es geht ferner aus des Verfassers Versuchen hervor, dass das aus den Erbsen und Wickensamen abgeschiedene Cholin, nicht aus dem Lecithin entstanden, sondern in jenen Samen fertig gebildet enthalten ist, während es mindestens zweifelhaft ist, dass das aus den Wickensamen gewonnene Betaïn in denselben präformirt enthalten sei. Schliesslich glaubt Verfasser die Frage: ob das Vorkommen von Cholin in den Wicken- und Erbsensamen der Verwendung der letzteren zur thierischen Ernährung hinderlich sei, verneinen zu sollen, da die gefundenen Cholinmengen so gering sind, dass eine schädliche Wirkung bei der Verfütterung jener Samen nicht zu befürchten sei.

Phytolaccaceae.

Phytolacca acinosa Roxb. Das *wirksame Princip* dieser Pflanze, deren Abkochung von den Japanern als kräftiges Diureticum benutzt wird, scheint nach Kashimura [4]) ein Harz, entsprechend

1) durch Repertorium der Pharm. 1892, 13. 2) Handelsber. 1891, April, S. 10. 3) Zeitschr. f. phys. Chem. 1891, 140. 4) Pharm. Journ. and Transact. 1891, 1096, 1170.

der Formel $C_{24}H_{38}O_8$ zusammengesetzt, zu sein. In physiologischer Beziehung scheint es dem Pikrotoxin und Cicutoxin nahe zu stehen; es ist in Folge dessen *Phytolaccotoxin* genannt worden. Das alkoholische Extract und eine Abkochung dieser Pflanze ist mit gutem Erfolg gegen Nephritis, Ascitis etc. angewendet worden.

Sawada, K. [1]), *Remarks on Pepper.*

Polemoniaceae.

Phlox Carolina. Die *Wurzel,* welche in den Vereinigten Staaten häufig derjenigen von Spigelia marylandica L. substituirt wird, hat Greenish [2]) einer *mikroskopischen Untersuchung* unterzogen. Sie zeigt auf dem Querschnitt eine kleines, centrales Holz, umschlossen von einer Endodermis, welche von einer verhältnissmässig dicken Rinde umgeben wird. In letzterer sind zahlreiche Steinzellen vorhanden und eine Anzahl anderer Zellen, welche mit einer röthlich gefärbten Masse angefüllt sind. Diese letztere bestand, wie ein Längsschnitt bei der Behandlung mit Salzsäure erwies, aus Cystolithen, welche bisher nur bei Urticaceen, Cucurbitaceen und Acanthaceen gefunden worden sind. Durch das Vorhandensein dieser Cystolithen, welche vorwiegend aus Calciumcarbonat bestehen, ist Phlox ausserordentlich leicht von Spigelia zu unterscheiden.

Polygalaceae.

Die *chemischen Bestandtheile und Nutzanwendung der Polygaleen* fasst Chodat [3]) in seiner soeben erschienenen Monographia Polygalacearum (Genf und Basel, H. Georg 4°) kurz zusammen: *Polygala Senega L.* wie verschiedene Monnina-Arten enthalten Senegin, ein Saponin, welches sich den Glykosiden nähert, also in Sapogenin und Zucker spaltbar ist. Das Senegin ist eine wenig charakteristische Substanz, wie ja fast alle Saponine. Es findet sich nicht allein in der Senegawurzel (2,5 %), sondern in fast allen untersuchten P.-wurzeln. Verschiedene Autoren haben ihm die Bedeutung eines Schutzmittels der Pflanze gegen Insekten zugesprochen, da es in gewissem Sinne toxisch wirkt. Ausser dem Senegin hat man Oel gefunden (nack Flückiger 8,68 %). Dieses Oel ist zum grössten Theil aus freien Fettsäuren gebildet, Chodat hat aus *P. amara* ein Oel von äusserst bitterem Geschmack und charakteristischem Geruch gewonnen. Stärke findet sich in grossen Quantitäten niemals in dieser, in botanischer Hinsicht so äusserst interessanten Pflanzenfamilie. Nach der Sachs'schen Methode konnte Ch. in den Blättern der Polygala-Arten niemals Stärke nachweisen, dagegen in den Blättern verschiedener Monnina-, Xanthophyllum- und Montabea-Arten, sowie in den Samen von P. chamaebuxus L., den Wurzeln mehrerer Polygala-Arten, besonders

1) The Botanical Magazine Vol. V, Tokyo 1891, p. 371—375.
2) Pharm. Journ. and Transact. 1891, 839.
3) durch Repertor. der Pharm. 1892, 14.

P. violioïdes, P. Vauthieri, wo es in Form von Reservestärke aufgespeichert ist. In einzelnen Rhizomen (P. obovata St. Hil., P. Lindheimeri Gray), welche Stärke zu enthalten schienen, wurde keine gefunden, dagegen viel Oel. Das letztere scheint überhaupt keiner einzigen P.-Wurzel zu fehlen. Auch die Samen enthalten viel Oel. P. butyracea dient nach Heckel im Senegal zur Fabrikation von Butter[1]). — Eine genauere Untersuchung der Bestandtheile von P. amara L. var. amarella zeigt das völlige Fehlen von Stärke, dagegen eine grosse Menge von Zucker, ausserdem einen neuen Körper, dem Ch. den Namen *Polygalit* ($C_6 H_{10} O_5$) giebt, und der mit Quercit, Pinit u. s. w. isomer ist, sich von diesen aber durch seinen Schmelzpunkt 138° unterscheidet. Er bildet mit Acetylchlorid und Eisessig mono-, bi- oder tetra-substituirte Derivate, ähnelt also einem 4atomigen Alkohol, zumal er weder die Eigenschaften eines Aldehyds, noch eines Ketons hat. Vielleicht ist es ein Deshydrations-Product? Wahrscheinlich ist er den Zuckerarten beizuzählen, mit denen er Krystallisation, Löslichkeit in Wasser und den rein süssen Geschmack gemeinsam hat. Wiederholte Versuche, um zu sehen, ob Pflanzen aus diesem Kohlehydrat wieder Stärke bilden können, sind resultatlos verlaufen. Bekanntlich begleitet Mannit gewöhnlich Oel, so ist vielleicht anzunehmen, dass Polygalit ein Ersatz des Mannits ist. Aber die wirkliche Rolle, welche Polygalit in den Pflanzen spielt, ist noch unbekannt. Chodat ist augenblicklich mit Untersuchungen über diesen Körper beschäftigt und behält sich deshalb weitere Mittheilungen vor. Ausser dieser Substanz hat Ch. einen amorphen und bräunlichen Bitterstoff isolirt, der durch Gerbsäure, nicht aber durch Bleiessig fällbar und von ausserordentlicher Bitterkeit ist. Ihm scheint die Varietät amarella ihren charakteristischen Geschmack zu verdanken. Er findet sich nur in äusserst geringer Menge in der Pflanze. Dem geringen Gehalt an charakteristischen Stoffen ist es wohl zuzuschreiben, dass die Polygalaceen soviel wie gar keine Anwendung in der Medicin finden, mit Ausnahme von der Senega-Wurzel, die zeitweise ausserordentlich in der Mode war. Doch schreitet ihre Anwendung mehr und mehr zurück. Sowohl als Expectorans, wie als Heilmittel gegen Schlangenbiss wurde sie angewandt, zu letzterem Zweck nach Flückiger besonders bei den nordamerikanischen Senega-Indianern, einem noch bestehenden Stamme der Irokesen. Früher war auch die einheimische P. amara officinell. Nach Martius wird P. angulata DC., eine Pflanze Mittel-Brasiliens, in der Weise wie Ipecacuanha als Brechmittel angewendet. Heckel und Schlagdenhauffen haben die Wichtigkeit der P. butyracea Heck. als Oelpflanze betont. Einige Arten endlich (z. B. P. venenosa) werden

1) Entgegen der Behauptung von Heckel und Schlagdenhauffen (siehe Jahresber. 1889, 102), dass in den Samen von P. butyracea kein Aleuron enthalten sei, haben sowohl Chodat wie Finzelbach die Samen vollgepfropft mit Aleuron gefunden.

für giftig gehalten, so bildet nach Hieronymus P. cyparissias St. Hil. eine äusserst gefährliche Pflanze für Hausthiere.

Polygonaceae.

Polygonatum biflorum. Diese in Nordamerika sehr gebräuchliche Droge besteht aus Wurzelstöcken von $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ Zoll Dicke und 2 bis 6 Zoll Länge von blassgelber Farbe und zwiebelartigem Geruch. Der Bruch ist kurz und hornartig; die Bruchfläche ist weiss. Der Geschmack ist schleimig, süsslich und nachher schwach bitter. H. Gorrell[1]) fand folgende *Bestandtheile:*

Feuchtigkeit	5,9 %
Asche	2,3 „
14,70 % hiervon löslich in Wasser,	
73,30 „ „ „ „ verdünnter Salzsäure.	
Petroleumätherextract	0,22 „
Aetherextract	0,12 „
Absoluter Alkoholextract	0,72 „
Wässeriges Extract	74,50 „
15,70 % hiervon waren Glykose,	
18,40 „ „ „ nicht reducirbarer Zucker,	
0,60 „ „ „ Schleim	
39,80 „ „ „ Sinistrin.	
Alkalisches Extract	5,00 „
Salzsäureextract	4,00 „
3,50 % Calciumoxalat,	
0,50 „ Extractivstoff.	
Lignin	2,34 „
Cellulose	4,90 „

Polygonum Bistorta L. Den *Tanningehalt der Wurzel* hat Krebs[2]) zu 15 % bestimmt; ausserdem fand sich Gallussäure darin.

Rheum. Ueber die augenblicklich *im Handel befindlichen drei Rhabarbersorten* berichtet Adrian[3]) folgendes: 1) Shensi. Aus der chinesischen Provinz Shensi stammend. Er bildet dicke, nicht schwammige Stücke. Sie sind sehr schwer. Der Bruch ist scharf, im Innern röthlich, im Aeussern orange oder missfarben. Diese Sorte ist zur Darstellung pharmaceutischer Präparate vorzüglich geeignet. 2) Canton. Weniger schwer, häufig von Insekten durchbohrt; eignet sich wegen seiner Farbe vorzüglich zur Darstellung der feinen Pulver. 3) High dried. Kommt meist in flachen Stücken vor, welche jüngeren Wurzeln entstammen, auf Fäden gezogen und im Trockenschrank getrocknet wurden. Diese Sorte besitzt weder den Geschmack, noch den charakteristischen Geruch der beiden

1) Amer. Journ. of Pharm. 1891, 385.
2) Amer. Journ. of Pharm. 1891, 476; durch Pharm. Ztg. 1891, 764.
3) Journ. de Pharm. et de Ch. 1891, 19.

vorigen, auch ist die Wirkung eine schwächere. Die Farbe ist gelblich roth, diejenige des Pulvers hellgelb, in manchen Ländern sehr beliebt.

Als passendste *Zerkleinerungsform der Rhabarberwurzel* zur Darstellung von galenischen Präparaten wird die Scheibenform, wie sie Pharm. Germ. III zur Darstellung von Sirup. Rhei vorschreibt, empfohlen[1]). So erhält man eine höhere Ausbeute an Extract, wenn man in Scheiben geschnittenen Rhabarber benutzt als bei Anwendung von grobem Pulver, die Extractlösung ist klarer und das Präparat selbst schöner. Tinct. Rhei aquosa aus Scheibenrhabarber hergestellt ist viel haltbarer und bleibt länger klar wie aus mittelfeiner Species bereitete Tinctur.

Rumex hymenosepalus, nach Semler die Stammpflanze der als neues Gerbmaterial bekannt gewordenen Canaigrewurzel, wächst vorzugsweise in Neu-Mexico, Arizona und Süd-Kalifornien wild und liebt einen sonst wenig ausnutzbaren, tiefsandigen Boden. Die Wurzeln stellen batatenähnliche Knollen mit tiefgefurchter, dunkelrothbrauner Schale dar und haben ein citronengelbes, mit fortschreitendem Trocknen rothbraun werdendes Fleisch und einen krappähnlichen Geruch. Nach Hilgard (kalifornische Staatsuniversität) hat die bei 100° getrocknete Wurzel 38,4 % Gerbstoff. A. Klinger und A. Bujard[2]) fanden den Wassergehalt von frischen, d. h. noch vollständig saftigen Wurzeln mit citronengelbem Fleisch zu 61,08 % und den Gerbstoffgehalt der bei 100° getrockneten Wurzel zu 33,62 % (nach Löwenthal bestimmt).

Pomoideae.

Zur *chemischen Kenntniss der Fruchtentwicklung von Pirus salicifolia L.* von Edwin Johanson[3]). Eine auszugsweise Wiedergabe der interessanten Arbeit an dieser Stelle würde zu weit führen und muss deshalb bezüglich der vom Verf. angestellten Beobachtungen und Untersuchungen auf das Original verwiesen werden.

Primulaceae.

Anagallis arvensis L Ueber die Glykoside dieser Pflanze s. Glykoside.

Primula obconica scheint dieselben üblen Einwirkungen zu haben wie einige Arten von Rhus. Swan[4]) hat in Irland zwei Fälle von Ekzem und Erysipel beobachtet, welche infolge von Berührung mit Primula obconica entstanden waren. Vielleicht giebt diese Mittheilung zu weiteren Versuchen mit dieser Pflanze Veranlassung.

---

1) Südd. Apoth. Ztg. 1891, 31, 203. 2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 513. 3) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 369. 4) The Pharm. Journ. and Transact. 1891, No. 1088, 981.

Quercaceae.

Quercus Suber L. Einiges über die *Korkindustrie im Oldenburgischen;* mitgetheilt von Töllner und Bergmann[1]).

Ranunculaceae.

Aconitum Napellus. Ueber das *krystallinische Alkaloïd* der Wurzel s. unter Alkaloïde.

Adonis amurensis. Aus dieser in Japan vorkommenden Adonisart gewann Y. Tahara[2]) ein Glykosid, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{24}H_{40}O_9$ entspricht. Die pharmakologische Prüfung ergab, dass es zwar qualitativ dem Adonidin aus Adonis vernalis, welches die Wirkungen des Digitalins auf den thierischen Organismus in erhöhtem Grade zeigt, analog wirkt, aber bedeutend schwächer. Er bezeichnet das Glykosid deshalb zum Unterschiede von dem aus Adonis vernalis als *Adonin.* Das Adonin ist in Wasser leicht löslich, schmeckt ausserordentlich bitter und löst sich in concentrirter Salpetersäure mit indigoblauer Farbe. Durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird es gespalten in Zucker und einen anderen, noch nicht näher erkannten Körper. — Tahara glaubt, dass das Adonin eine therapeutische Verwendung finden könnte.

Ueber den von Tahara gefundenen *wirksamen Bestandtheil der Adonis amurensis* von Y. Inoko[3]).

Paeonia Moutan Sims. Die Wurzel dieser Paeonie erfreut sich in Japan als Heilmittel gegen nervöse Leiden einer grossen Beliebtheit und ist auch seit längerer Zeit hin und wieder in Europa versucht worden. Die Rinde besteht aus röhrenförmigen Stücken von 1 cm Durchmesser. Die Aussenfläche ist dunkelgraubraun, runzelig. Der Querschnitt röthlich-weiss, kaum strahlig, zeigt nach aussen einen schmalen, braunen Kork. Geruch und Geschmack sind angenehm feurig, ganz besonders an Sassafras erinnernd. Der Kork besteht aus abwechselnden Schichten braun gefärbter, stark zusammengefallener Zellen und mehrfachen Lagen farbloser, flacher Korkzellen. Mittel- und Innenrinde zeigen ziemlich grosszelliges Parenchym mit Intercellularräumen. Im Parenchym markiren sich in den inneren Partieen Gruppen von Siebröhren recht deutlich. Die Markstrahlen sind ein- bis zweireihig. Als Inhaltsstoffe fallen Amylum in theilweise zusammengesetzten Körnern, die je einen deutlichen Spalt zeigen, und grosse Oxalatdrusen auf. Der grosse Ruf, dessen sich die Droge in der Heimath erfreut, hat verschiedentlich Chemiker zu ihrer genauen Untersuchung veranlasst. So stellte Jagi 1878 eine in Aether und Weingeist lösliche, bei 45° schmelzende krystallinische Fettsäure dar, die der Kaprinsäure nahestehen soll. 1886 erhielt Will aus der Wurzel durch Destillation mit Wasserdämpfen 3 bis

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 439. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 24, 2579. 3) Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1891, 302.

4 % eines in feinen farblosen Nadeln krystallisirenden Körpers; es scheint indessen nicht, als ob dieser Körper den Träger der physiologischen Wirksamkeit der Droge darstellt [1]).

Die Wurzelrinde ist besonders an den Bruchstellen häufig mit diesem von W. N. Nagai [2]) *Paeonol* genannten krystallisirenden Körper besetzt. Das Paeonol ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Es schmilzt bei 50°, riecht aromatisch, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, wird nicht von Alkalimetallcarbonaten und Ammoniak, leicht aber von kaustischen Alkalien aufgenommen und giebt gut krystallisirende Salze der Alkalimetalle. Dieses phenolartigen Charakters halber wurde es als Paeonol bezeichnet. Die Zusammensetzung wurde zu $C_9H_{10}O_3$ gefunden. — Die zur Ermittelung der chemischen Konstitution des Paeonols angestellten Versuche charakterisiren dasselbe als ein methoxylisches, hydroxylisches Acetophenon und zwar als p—Methoxy—o—oxyacetophenon $C_6H_3(COCN_3)(OH)(OCH_3)$.

Ranunculus fluitans Lam. Eine *Analyse der Asche* des blühenden Krautes hat Georg Ruge [3]) ausgeführt. Erhalten wurden 14,349 % Asche, welche in 100 Theilen enthielt: 6,3268 Kaliumoxyd (einschl. Spuren Natrium), 40,529 Calciumoxyd, 4,004 Magnesiumoxyd, 0,3314 Aluminiumoxyd, 0,1896 Eisenoxyd, 0,41216 Manganoxydul, 5,170 Kaliumchlorid, 2,610 Schwefelsäure, 0,813 Phosphorsäure, 9,340 Kohlensäure, 30,710 Kieselsäure. Bemerkenswerth ist in der Asche von Ranunculus fluitans, abgesehen von der Menge derselben, besonders der hohe Kali- und Mangangehalt.

Rhamnaceae.

Ceanothus americanus L. ist ein in dem grössten Theile der Union vorkommender Strauch von 1 m Höhe, mit abwechselnd gestellten, eirunden oder länglich eirunden, bisweilen an der Basis herzförmigen, an der Unterfläche flaumigen, 3nervigen Blättern, kleinen, weissen, in achselständigen Büscheln stehenden Blüthen und 3lappigen, 3samigen Kapseln. Die 1 Zoll dicke, fusslange Wurzel ist fast walzlig, die fest daran haftende rostfarbene Rinde ist 1 Linie dick, mit mehreren Längsrippen versehen. Die Stammrinde ist hart, von körnigem Bruche, auf dem Schnitte braunroth und wachsartig. Die Blätter werden vielfach zum Ersatze des chinesischen Thees benutzt, während die Wurzelrinde von den Indianern bei Gonorrhöe und Krebs angewendet und auch innerlich gegen Syphilis benutzt wird. Neuerdings gebraucht man die Blätter als Mund- und Gurgelwasser bei Geschwüren im Munde und Halse und als interne Mixtur bei Dysenterie. Diese Heileffekte dürften wohl der Gerbsäure zuzuschreiben sein, von welcher die Rinde nach F. C. Gerlach [4]) 6,48 % enthält. Sie

---

1) Chem. Ztg. 1891, 801. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 24, 2847.
3) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 208. 4) Americ. Journ. of Pharm. 1891, 332 durch Pharm. Ztg. 1891, 566.

gehört zu den eisengrünenden. Neben ihr findet sich in der Rinde ein Farbstoff (Ceanothusroth) und ein Alkaloïd, *Ceanothin*, das sich leicht in Chloroform, schwieriger in Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff löst. Es schmeckt ausserordentlich bitter, hat mit Coffeïn einige Aehnlichkeit, wird aber durch Mayer's Reagens gefällt. Schwefelsäure färbt das trockene Alkaloïd braun, Salpetersäure gelb, Fröhde's Reagens blau.

Nach John Buckner[1]) enthalten die *Blätter* weder Theïn bezw. Coffeïn noch überhaupt ein Alkaloïd, ebenso wenig Kaffeegerbsäure, dagegen Quercitrin und reichlich Tannin, so dass der Aufguss der getrockneten Blätter wohl nur der Anwesenheit aromatischer Substanzen und dem Tanningehalt seine Anwendung als Genussmittel verdankt. — Die *Wurzel* enthält nach Hitchcock[1]) weit weniger Gerbsäure, dagegen viel Phlobaphene, auch Harz und ätherisches Oel.

Rhamnus Humboldtiana Röm. et Schulte, in die mexikanische Pharmakopöe aufgenommen, besitzt *curareähnliche Wirkung*. Die dunkelvioletten, kirschengrossen Früchte haben nach Mittheilungen von Maisch[2]) ein holziges Endocarp und schliessen 2—4 Samen ein, deren häutige Schale mit drüsigen Höckern, welche eine gelbe Masse enthalten, besetzt ist. Das Mesocarp schmeckt ausserordentlich süss, die Samen enthalten 25 % gelbes Oel und einen lähmenden, nicht isolirten Stoff. Man verwendet eine Tinktur zu 20 Tropfen stündlich bei Krämpfen.

Rhamnus Purshiana D. C. Entgegen der Ansicht Sargent's, wonach Cascara Sagrada von *Rh. californica* abstammen und *Rh. Purshiana* überhaupt nicht eine bestimmte Art, sondern nur eine klimatische Varietät darstellen soll, behauptet H. Rusby[3]), dass *Rh. Purshiana* niemals eine wahrnehmbare Variation zeigt, sondern dass *Rh. californica* sich leicht in *Rh. Purshiana* verändert, und dass sich dann die äusseren Eigenschaften so ausgleichen, wie es Standort und klimatische Bedingungen zulassen. So ist zu bemerken, dass die Blätter von Rh. Purshiana beim Aelterwerden ihre Behaarung verlieren, während die behaarte Form von Rh. californica diese Eigenschaft nicht zeigt. Wenn auch eine Vermehrung unserer jetzigen Kenntnisse dieser Rhamnusarten zu erwarten ist, so lässt sich doch jetzt schon mit Sicherheit feststellen, dass wir eher eine Reduction als eine Multiplication dieser Arten erwarten können.

G. Lindau[4]) macht Mittheilungen über die Entwicklung des Samens von *Rhamnus cathartica L.*, der bekanntlich eine tiefe Furche zeigt, um die der bogenförmig gekrümmte Embryo sich erstreckt. Den Anstoss zu dieser Furchung des Nährgewebes giebt nicht dieses selbst, sondern die Integumente, die nach aussen hin Aussackungen bilden. (Bei *Hedera Helix*, dessen

1) Amer. Journ. of Ph. 1891, 428 u. 430. 2) Americ. Journ. of Pharm. 1891, 67 durch Pharm. Ztg. 1891, 251. 3) The Bullet. of Pharm. 1891, V, 115. 4) Ber. d. deutsch. bot. Ges. 9. Jahrg. 1891, p. 274.

Same einen ähnlichen Bau zeigt, ist das Endosperm der activ wachsende Theil.) Ueber das Speciellere muss die Originalarbeit eingesehen werden.

Rosaceae.

Purshia tridenta ist in Rocky Mountain, Arizona, Neu-Mexiko einheimisch. Der vielfach verzweigte Strauch ist 3—6 Fuss hoch mit schmalen, keilförmigen, an der Spitze dreilappigen Blättern. Die Blüthen sind endständig und gelb gefärbt. Die einzelnen Carpellen enthalten dunkelbraune, oblong-obovate, ca. 3 Linien lange Samen ohne Endosperm. Zwischen der dünnen und trockenhäutigen Epidermis der Samen und der blassgelben Schale befindet sich eine granulöse harzige Pulpe von tiefpurpurroter Farbe und von so intensiver Bitterkeit, dass ein Samen hinreicht, um einen Krug Wasser ungeniessbar zu machen. Wahrscheinlich ist das bittere Princip in dem Farbstoff enthalten. Leider konnte Trimble [1]) aus Mangel an Material die Analyse nicht vervollständigen.

Studien über das Reifen der Kirschfrucht, über die Producte der Gährung des Kirsch- und Johannisbeersaftes und über den Farbstoff von Ribes nigrum und Ribes rubrum veröffentlichte Wilh. Keim [2]). Die interessante, mit zahlreichen Tabellen versehene Arbeit, die am Schluss auch eine tabellarische Zusammenstellung über „das Verhalten einiger Pflanzensäfte zu verschiedenen Reagentien" bringt, lässt sich nicht durch einen kurzen Auszug wiedergeben, und verweisen wir daher hier nur auf das Original.

Rubiaceae.

Cinchona. Ueber die *Produktion und den Bedarf von Chinarinden und Chinin* machte L. Simmonds [3]) einige statistische Angaben.

Ueber *Produktion an Chinarinden und Chininsulfat* [4]). Der im Jahre 1891 stattgehabte und der für die nächsten Jahre zu erwartende Rindenexport wird in folgenden Ziffern wiedergegeben:

		1891	1892	1893	1894
Ceylon	kg Rinde	2,700,000	2,250,000	1.800.000	1,350,000
Brit. Indien . . .	„ „	1,350,000	1,500,000	1,500,000	1,500,000
Java	„ „	3,980,000	3,300,000	3,500,000	3,800,000
sonstige Produktionsgebiete	„ „	400,000	400.000	400,000	400,000
total	„ „	8,430,000	7,450,000	7,200,000	7,050,000

Bei einem durchschnittlichen Gehalt von 2 % Chinin auf Sulfat berechnet für Ceylon-Rinde, $2^1/_2$ % für britisch indische,

1) Americ. Journ. of Pharm. 1891, Vol. 63, 524. 2) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1891, 401. 3) Bullet. of Pharm. 1891, V, 112; siehe auch Repert. der Pharm. 1891, 72. 4) Nach Mittheilungen von Winning in Tydschr. voor Nyverheid en Landbouw in Nederlandsch India 1891, Okt. u. Nov. und Rundschreiben von C. F. Boehringer u. Söhne vom 3. Febr. 1892.

4 % für Java- und 3 % für diverse Rinden, kommt Herr Winning zu folgenden Ziffern:

		1891	1892	1893	1894
Ceylon	kg Chininsulfat	54,000	45,000	36,000	27,000
Britisch Indien . . .	„ „	33,750	37,000	37,000	37,000
Java	„ „	159,200	132,000	140,000	152,000
sonstige Produktionsgebiete	„ „	12,000	12,000	12,000	12,000
total	„ „	258,950	226,500	225,500	228,500

Nach dem officiellen Bericht über *Cinchonen in Bengalen* im Jahre 1889 belief sich die geerntete Chinarinde auf 304,705 Pfund, davon Succirubra 140,310, Ledgeriana 131,065, Hybrida 28,030, und Calisaya verde und morada 5310 Pfund. In den Pflanzungen sind gegenwärtig 4,682,401 Bäume und ein Vorrath von 264,000 Stecklingen vorhanden. Das Laboratorium fabricirte 1833 Pfund Chinin und 6578 Pfund des als Cinchona febrifuga bezeichneten Alkaloïdgemenges [1]).

Nach dem Berichte des Gouvernements über das 4. Vierteljahr 1890 ist die Aussicht der Ernte in den *javanischen Chinapflanzungen* recht günstig. Die 1890er Ernte beträgt etwa 225,000 kg Chinarinde. Der Ausfall gegen das Vorjahr ist nicht in verminderter Production zu suchen, sondern in dem Schonen der Ledgerianaplantagen, welches die Verwaltung sich zur Pflicht machte, nachdem sich herausgestellt hat, dass dicht geschlossene Pflanzungen dem Raupenfrasse weit weniger ausgesetzt sind [2]).

Die *Handelssorten der südamerikanischen Chinarinden* hat E. Landrin [3]) einer Untersuchung unterzogen, aus welcher hervorgeht, dass man verschiedene, in alter Zeit mit besonderen Namen belegte Sorten nicht mehr gesondert, sondern als Gemisch in den Handel zu bringen genöthigt ist, weil die Abnahme der wilden Cinchonen zwingt, die Sammlungen an verschiedenen Stellen vornehmen zu lassen und die Ergebnisse der einzelnen Sammlungen nicht reichlich genug sind, um sie gesondert zu exportiren. Was z. B. aus peruanischen oder chilenischen Häfen als graue Kronrinde (Silver Crown der Engländer) exportirt wird, sind vermuthlich aus Bolivia stammende Gemenge von wenigstens sechs Sorten. Vorwaltend ist darin echte China Loxa, typisch durch ihre äussere graue, innen blassgelbe bis gelbrothe Farbe, reichlich mit den charakteristischen Flechten bewachsen. Damit gemischt sind andere Loxarinden, die früher getrennt in Originalverpackung vorkamen, namentlich eine Sorte von unangenehmem, rauchartigem Geruche, der an dem Extracte verschwand, welche 3 und mitunter 4 % Chininsulfat lieferte. Auch trifft man die Rinde, welche vor einigen Jahren über London als französische Kronenrinde in Frankreich viel Absatz fand, eine Rinde, die der Loxa zwar sehr ähnlich sieht und sich durch ihren stark faserigen Bruch und die Abwesenheit jeder Spur von Chinaalkaloïden

1) Durch Pharm. Ztg. 1891, 127. 2) Durch Pharm. Ztg. 1891, 508.
3) Journ. de Pharm. et de Ch. XXII, 536, durch Pharm. Ztg. 1891, 174.

charakterisirt. Ausser dieser falschen Loxa finden sich dann noch typische Rinden von Huanoco und Guayaquil, welche wenig oder keine Alkaloïde und allgemein kein Chinin enthalten. Endlich sind darin zwei zur Cinchona Calisaya (Calisaya in Röhren) gehörige Rinden, von denen die eine mindestens 3,5—4 % (mitunter 5 %) Chininsulfat giebt, während die zweite davon nur 1,5—1,8 % liefert. Die erste bildet mitunter glatte, meist warzige, lange, innen gelbe, aussen blassgelbe, weisse oder graue Röhren oder platte, dünne Stücke von geringem Umfange und von demselben Habitus. Die zweite Rinde ist glatter und von mehr gleichförmig grauer Farbe. Die chininreiche Rinde kommt übrigens auch für sich in Samen vor und verdient Beachtung. — Auch rothe Chinarinden amerikanischen Ursprunges erscheinen noch im Handel. Während diese im Allgemeinen das nicht werth sind, was man für sie zahlt, kommen einzelne ausserordentlich alkaloïdreiche Rinden vor. Eine rothe Röhrenchina aus Guayaquil lieferte Landrin 9,5 % Alkaloïde, 5,9 krystallisirbare Salze und 3,315 Chininsulfat. — In Spanien und in den spanischen Colonien, in Italien und im Orient bevorzugt man gelbe Chinarinden und bezahlt dieselben unangemessen hoch. Landrin hat 8 verschiedene Sorten untersucht und giebt dafür die folgenden Zahlen an: 1. China flava; grosse flache Rinde, ein wenig faserig, in Stücken von 75—80 cm Länge und 20 cm Breite, aus Bolivia, Marke VCT. In Spanien sehr gesucht. Alkaloïde 3,098, krystallisirbare Salze 1,85, Chininsulfat 0,437. 2. Gelbe Königschina, von derselben Dimension, weniger faserig. Alkaloïde 2,78, krystall. Salze 1,327, kein Chinin. 3. Blassgelbe China, von der Farbe der Maracaibo, lange, grosse und dicke Rinden aus Bolivia, Marke OR. (O. Richter). Alkaloïde 3,11, krystall. Salze 1,49, Chininsulfat 0,295. 4.—6. Flache, harte Calisaya, Mischung grosser und kleiner Stücke, die verbreitetste Handelswaare aus Bolivia. Bei drei verschiedenen Sendungen betrugen die Alkaloïde 3,72—3,66—2,987, die krystallisirbaren Salze 0,58—1,24—0,66; Chininsulfat 0,49—1,21—0,629. 7. China Maracaibo, gelb mit weissen Flecken, sehr hart, Rinden oft ein wenig gewunden. Aus Venezuela und Neu Granada, über Hamburg oder Bordeaux. Alkaloïde 2,347, krystall. Salze 0,88, Chininsulfat 0,8. 8. China Cartagena. Alkaloïde 2,0, krystallisirbare Salze 0,31, Chininsulfat 0,21. — Es scheint übrigens, als ob die gelben natürlichen Chinarinden durch das Alter an Alkaloïd- und Chiningehalt abnehmen; wenigstens sind die jungen Kulturrinden aus Bolivia weit reicher. Landrin hat bei letzteren in 2 Sendungen den Alkaloïdgehalt 4,96—5,26, die krystallisirenden Salze zu 2,93—3,77 bestimmt und 2,74—2,79 Chininsulfat erhalten.

In 17 untersuchten *Chinarinden des nordamerikanischen Handels* fand Patsch [1]) den Gesammtgehalt an Alkaloïden zwischen 3,68—9,8, den Chiningehalt zwischen 3,33—6 %.

---

1) Pharm. Rundsch. 1891, 143 durch Pharm. Ztg. 1891, 507.

Vergleichende Untersuchungen, welche W. Haubensack [1]) nach Vorschrift mehrerer Pharmakopöen ausführte, ergaben folgende *Bestimmungsmethode der Gesammtalkaloïde* der Chinarinde: 20 g Rindenpulver (Sieb No. 6 Pharm. Germ. III) bringt man in einen 500 cc Kolben, setzt 10 cc 10 %ig. Ammoniak und 20 cc 94 %ig. Alkohol hinzu, nach einigem Durchschütteln noch 170 cc Aether und lässt unter bisweiligem Umschütteln 2 bis 3 Stunden stehen. 100 cc der klar abgegossenen Flüssigkeit bringt man in einen Scheidetrichter, welcher 50 cc Wasser und 2 cc verdünnter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,117) oder so viel von der letzteren enthält, dass die wässerige Lösung nach dem Ausschütteln des Aetherauszuges noch schwach sauer reagirt. Die saure, weingelb gefärbte, wässerige Alkaloïdlösung lässt man abfliessen, verjagt den darin enthaltenen Aether durch Erwärmen und schüttelt die Flüssigkeit von neuem mit 30 cc Chloroform unter Hinzufügen einiger Tropfen Natronlauge. Ein Tropfen der alkalischen Flüssigkeit darf nach schwachem Ansäuern mit Jodjodkali keinen Niederschlag mehr geben, widrigenfalls ist die Ausschüttelung noch mit 20 cc Chloroform zu wiederholen. Die zusammengegossenen Chloroformausschüttelungen lässt man in einem tarirten Kölbchen verdunsten und trocknet den erhaltenen Rückstand bis zum constanten Gewicht bei 100° C. Der Rückstand geht meist beim Trocknen in den krystallinischen Zustand über, ist je nach der Beschaffenheit der untersuchten Rinde mehr oder weniger gelb gefärbt, aber stets vollständig in verdünnten Säuren löslich. — Der Verfasser betont ganz besonders, dass nur fein gepulvertes Untersuchungsmaterial angewendet werden darf. So lieferte z. B. eine gröblich gepulverte Chinarinde 5,4 %, während dieselbe fein gepulvert 7,3 % Gesammtalkaloïde ergab.

Von H. Beckurts (s. S. 7) wird diese Haubensack'sche Methode als sehr brauchbar empfohlen.

Wegmüller [2]) hat die obige *Methode von Haubensack*, diejenige von E. Schmidt (eine Modification der Meyer'schen, von der Pharm. neerlandica angenommenen) und die *Methode der Pharm.* Germ. III. einer vergleichenden Prüfung unterzogen und kommt zu dem Schluss, dass die erstgenannte als die zur Zeit beste zu bezeichnen ist.

Ueber eine *falsche Chinarinde aus Brasilien* liegt eine von R. v. Rimscha [3]) unter Leitung Dragendorffs gearbeitete Dissertation vor. Danach ist die China Brasiliensis nicht identisch mit der China nova Surinamensis, der sie in ihrem äusseren Aussehen nahesteht. Sie unterscheidet sich davon durch grosse, runde, in mehrfachen Reihen angeordnete Milchsaftgefässe, auch fehlen die Steinzellen in der Mittelrinde. Auch die China rubra spuria von Dittrich ist durch ihre einreihig gestellten, ovalen Milchsaftgefässe von der fraglichen Rinde, die vielleicht von

1) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 147. 2) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 363. 3) Durch Pharm. Ztg. 1891, 810.

Buena hexandra Pohl (Cascarilla hexandra Wedd., Ladenbergia hexandra Klotzsch) abzuleiten ist, verschieden. Im Uebrigen wurden Chinovaroth, Chinovagerbsäure, Chinovin und Spuren eines Alkaloïdes, das auf Frösche nicht toxisch wirkte, aus der Rinde erhalten.

Exostemma Caribaeum R. and S., probably the *„Quina"* of the Province of Michoacan (Mexico) [1]).

Zur Kenntniss der Bestandtheile der Rinde von Cephalanthus occidentalis Linn., insbesondere des Cephalins, des Cephaletins und des Cephalanthins von Edo Claassen [2]). Die Darstellungsweise des Cephalins und Cephaletins schliesst sich der des Cephalanthins mit dem Unterschiede an, dass man die Körper aus der Rinde entfernt, bevor man Kalkhydrat behufs Gewinnung des Cephalanthins zufügt, da die starke Base leicht zerstörend auf Cephalin und Cephaletin einwirkt. Zur Gewinnung beider Körper übergiesst man grobgepulverte Cephalanthusrinde mit kochendem Wasser, presst nach mehrstündigem Stehen stark aus und wiederholt diese Operation noch einmal. In dem Pressrückstande befindet sich fast sämmtliches Cephalanthin, während die Flüssigkeit vorwiegend Cephalin und Cephaletin enthält. Der wässerige Auszug wird mit Bleisubacetatlösung ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und mit siedendem Weingeist erschöpft. Nach dem Abdestilliren des Alkohols scheidet sich bei weiterem Eindampfen cephalanthinhaltiges Harz ab, und bei weiterem freiwilligen Verdunsten krystallisiren die gesuchten Körper aus. Durch Ausschütteln ihrer Lösung in möglichst wenig Alkohol mittels starken Aethers erhält man sie nach dem Abdestilliren des Aethers rein. Der cephalanthinhaltige Rückstand wird nach der früher (s. Jahresber. 1889, 422) angegebenen Vorschrift verarbeitet. Während Cephalanthin amorph ist, sind Cephalin und Cephaletin krystallinisch, und zwar krystallisirt das erste in 4- bis 6-seitigen Säulen, das zweite in Prismen und warzenförmigen Aggregaten. Beide Körper scheinen in der Rinde fertig gebildet vorhanden zu sein, doch konnte Verfasser beim Eindampfen einer Lösung dieser Körper beobachten, dass das Cephalin allmälig verschwindet und Cephaletin gebildet wird. Das Cephalin ist sehr schwer in kaltem, weit leichter in kochendem Wasser löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in langen, gelblich-weissen, stark lichtbrechenden, geschmacklosen Nadeln von saurer Reaction. Auch ist es löslich in Weingeist, Aether, Chloroform, Essigsäure und heissem Benzol, unlöslich in Petroläther. Es wird leicht gelöst von Alkalien und Ammoniakflüssigkeit; die concentrirte alkalische Lösung zeigt eine citronengelbe Farbe, die verdünnte ist gelblich und zeigt blaue Fluorescenz, die bei weiterem Verdünnen noch mehr hervortritt. Auch die weingeistige und wässerige Lösung zeigen diese Fluorescenz, welche bei der ätherischen

1) El Estudio (Mexico) IV, 1891, No. 1.
2) Pharm. Rundsch. 1891, IX, 82.

Benzol- und Chloroformlösung jedoch kaum wahrnehmbar ist. Die blaue Fluorescenz der wässerigen Lösung ist bei 1 : 2,000,000 noch sehr deutlich, bei 1 : 4,000,000 kaum mehr wahrnehmbar, durch Ammon- oder Alkalizusatz wird die Fluorescenz um etwa das Zehnfache verstärkt, durch Säurezusatz entweder vermindert oder ganz aufgehoben. Das Cephaletin ist dem Cephalin sehr ähnlich, es krystallisirt aus wässeriger Lösung in warzenförmigen Aggregaten, zeigt saure Reaction und ist geschmacklos. Gegen Lösungsmittel verhält es sich wie das Cephalin und zeigt auch, wie dieses, in wässeriger und weingeistiger Lösung starke Fluorescenz. Beim Kochen mit Kalkhydrat wird sowohl das Cephalin wie das Cephaletin zersetzt. Seiner chemischen Natur nach scheint das Cephalin ein Glykosid zu sein, das sich durch Einwirkung verdünnter Säuren und auch schon beim Verdampfen der Lösung in Cephaletin und Glykose spaltet.

Cephaelis Ipecacuanha Willd. Eine *Untersuchung der Ipecacuanhawurzel* haben R. A. Cripps und A. Whitby [1]) ausgeführt. 100 g gepulverter Wurzel wurden mit Hülfe eines Perkolators nach und nach mit Petroleumäther, absolutem Aether und 65 %ig. Alkohol erschöpft, hierauf der getrocknete Rückstand mit kalt destillirtem Wasser macerirt, die wässerige Flüssigkeit abgegossen und endlich mit zweiprocentiger Sodalösung ausgezogen. Die auf diese Weise erhaltenen 5 Lösungen wurden einzeln geprüft und gaben folgende Resultate:

Feuchtigkeit	10,85 %	Eiweiss, nicht durch Kohle niedergeschlagen	0,23 %
Flüchtiges Oel	Spuren	Eiweiss, Pectin u. s. w. in Wasser unlöslich	3,34 „
Freie Fettsäure	0,16 %	Eiweiss, nicht durch Alkohol präcipitirt	3,12 „
Neutrales Fett	0,11 „	Organische Säuren und ähnliche Körper	1,48 „
Wachs	0,03 „	Alkaloïd aus dem alkohol. Extract durch Aether ausgezogen	1,91 „
		Alkaloïd, durch Chloroform entzogen	0,24 „
In Aether lösliche Harzsäuren	0,25 „	Alkaloïd aus saurer Lösung durch Chloroform entzogen	0,10 „
		Alkaloïd aus wässerigem Extract	0,17 „
Indifferente Harze	0,23 „		
		Farbstoffe und Zersetzungsprodukte	2,25 „
Quercitrin ähnliche Verbindgn.	0,03 „	Harzartige Körper, welche durch Schütteln mit Aether nicht entzogen werden	0,07 „
Tannin	1,13 „		
Phlobaphene	0,84 „	Stärke	44,04 „
		Cellulose, Lignin	11,30 „
Saccharose	2,12 „	Asche, löslich in Wasser	0,53 „
Dextrose (Gesammtdextrose)	4,06 „	Asche, unlöslich in Wasser	1,69 „
Dextrin	2,08 „	Asche unlöslich in Salzsäure	0,21 „
Schleim	3,81 „		
Eiweiss, durch Kochen präcipitirt	3,10 „		

Gegenüber der Bemerkung E. Merck's, dass das Vorkommen des von ihm in der Ipecacuanhawurzel nachgewiesenen *Rohr-*

1) The pharmaceutical Journal and Transactions 1891, No. 1105, 130.

zuckers bis dahin noch nicht mit Sicherheit festgestellt gewesen sei, bemerkt J. C. Umney[1]), dass er in Gemeinschaft mit J. O. Braithwaite bereits in einem Aufsatze, betitelt „Flüssiges Ipecacuanhaextract“ in Pharm. Journ. and Transact. 3, XX, 253 auf die spontane Anwesenheit eines Zuckers in der Ipecacuanhawurzel hingewiesen habe, welcher Fehling'sche Lösung erst nach erfolgtem Invertiren reducire. Die Beobachtung Merck's, dass der betr. Zucker nur in einzelnen Posten von Ipecacuanhawurzel vorkomme, wird von Umney bestätigt und von diesem auf die Verschiedenheit im Zeitpunkte des Einsammelns zurückgeführt.

Falsche ostindische Ipecacuanha wurde von A. J. Schilling[2]) näher untersucht. Nach den Berichten von Helbing sind mehrere Posten dieser Droge auf dem Londoner Markt erschienen; dieselbe unterscheidet sich aber so wesentlich von der echten Ipecacuanha, dass eine Verwechselung vollkommen ausgeschlossen ist. Die Droge besteht aus einzelnen Stücken von etwa 1—2 cm Länge und 2—3 mm Dicke. Während bei der echten Ipecacuanha die charakteristische Ringelung durch das unregelmässige Austrocknen der markigen Rinde hervorgerufen wird, erhält jene ihr geringeltes Aussehen durch zahlreiche Narben von abgestorbenen Niederblättern. In den Achseln derselben befinden sich in gewissen Abständen von einander und an besonders verdickten Stellen die unverkennbaren Narben abgestorbener oberirdischer Sprosse in ähnlicher Weise, wie es Polygonatum-Rhizome zeigen. An dieser Stelle bemerkt man zugleich den Austritt zahlreicher Nebenwurzeln, von denen oft nur stummelförmige Reste erhalten geblieben sind. Einige Stücke zeigten an dem einen keulig angeschwollenen, den unbedeckten Vegetationspunkt tragenden Ende in sehr günstigen Fällen selbst noch die vertrocknete Endknospe. Die vorliegende Ipecacuanha ist nach dem Befunde eines vorkommenden Stückes mit seitlichen Verzweigungen als Theile eines monokotylen Rhizomes mit sympodialer Sprossbildung zu betrachten. — Die Wurzel ist sehr hart und spröde. Beim Zerreiben zerfällt sie zu einem feinen, mehligen Pulver. Der matte Querschnitt zeigt eine schmale, gelbbraune Korkschicht und eine schmutzig weisse, mehlige und spröde Grundmasse, in welcher zahlreiche braunrothe Punkte wahrzunehmen sind. Durch einen Ring von Gefässbündeln zerfällt sie in eine Rindenschicht und in ein verhältnissmässig kleines Mark. Eine Kernscheide ist nicht vorhanden, also ein Ablösen ringförmiger Rindenstücke wie bei der echten Ipecacuanha nicht möglich. — Die Rindenschicht besteht aus dünnwandigen parenchymatischen Zellen, welche dicht mit Stärkekörnern angefüllt sind. Die letzteren besitzen eine unregelmässige, seitlich zusammengedrückte Gestalt und zeigen weder Kern noch Schichtung. Ausserdem finden sich in der Rindenpartie einzelne Krystallzellen, welche sich durch ein grösseres

1) Pharm. Journ. Transact. durch Pharm. Ztg. 1891, 129.
2) Arch. der Pharmac. 1891, 581.

Lumen auszeichnen und mit Raphiden angefüllt sind. Es sind ferner zahlreiche Schlauchzellen vorhanden, welche mit einem braunrothen, wahrscheinlich gummiharzartigen Inhalt angefüllt sind. Die Gefässbündel sind in einen Kreis angeordnet und liegen lose zwischen den dünnwandigen Elementen des Grundgewebes. Der Holztheil, welcher aus Spiral- und Netzgefässen, sowie aus Holzparenchymzellen besteht, bildet einen vollkommen geschlossenen Ring um den Basttheil, welcher von Siebröhren und Bastparenchym gebildet wird und ebenfalls sehr stark von Schlauchzellen durchsetzt ist. Faserartige Elemente waren nirgends aufzufinden. Das Mark stimmt in seiner Zusammensetzung mit der Rinde überein. Es ist somit sicher festgestellt, dass die vorliegende Wurzel ein monokotylisches Rhizom darstellt. Ueber eine Untersuchung des Wurzelpulvers auf Emetin finden sich in der Arbeit keine Angaben. Bezüglich der Abstammung ist noch nichts Sicheres bekannt geworden. Der Verfasser hat in seiner Arbeit Theile der Droge, die Loupen- und mikroskopische Ansicht des Querschnittes, sowie einige Stärkekörner bildlich dargestellt, aus welchen die totale Verschiedenheit von der echten Ipecacuanha deutlich hervorgeht. Die charakteristischen Merkmale einer echten Ipecacuanha finden sich in einer Arbeit von Tschirch und Lüdtke im Archiv der Pharmacie 1888, Band 26; dort finden sich auch weitere Angaben der Ipecacuanha-Literatur (s. auch Jahresber. 1888, 107).

Gegen die über *„Brechwurzel und Emetin“* von E. M. Arndt in Apoth. Ztg. 1890, V, 780 veröffentlichte Arbeit wendet sich H. Kunz. Letzterer hatte bereits früher (s. Jahresber. 1887, p. 416) Beiträge zur Kenntniss des Emetins geliefert und in Satz 5 des Gesammtergebnisses dieser Arbeit mitgetheilt, dass die Ipecacuanhawurzel, neben Emetin Bilineurin oder Cholin enthalte. Um so befremdlicher ist für ihn die Behauptung Arndt's, es sei bisher nicht bekannt gewesen, dass neben dem Alkaloïde der Ipecacuanha noch eine zweite Base auftritt u. s. w. Ferner will Kunz in der von Arndt gegebenen Beschreibung der Zusammensetzung und Eigenschaften des Emetins eine Wiederholung der von ihm (Kunz) veröffentlichten Thesen (II. u. III. des Gesammtergebnisses der oben citirten Abhandlung) erblicken. — Auch den von Arndt zur Darstellung des Cholins eingeschlagenen Arbeitsgang (Destillation eines mit Natriumcarbonat alkalisirten Gemenges von Brechwurzel und Eisenchlorid in wässeriger Lösung) unterwirft Kunz der Kritik. Da nämlich das Cholin in concentrirter wässeriger Lösung schon beim Erhitzen zum Sieden, in verdünnter bei Gegenwart von Alkalien in seine Komponenten (Trimethylamin und Glykol) zerfällt, so konnte es als solches auch nicht in den Destillaten vorhanden sein.

Coffea arabica L. Ueber die *Entwicklungsgeschichte der Frucht und des Samens* berichtete T. F. Hanausek[2]) im weiteren Verfolg

1) Apoth. Ztg. 1891, VI, 201. 2) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. u. Hyg. 1891, 185.

der früher von ihm veröffentlichten Arbeit (siehe Jahresber. 1890, p. 154). Das Gynaeecum der Kaffeeblüthe besitzt etwa Hirsekorngrösse und ist typisch zweifächrig; nicht selten schlägt aber ein Ovulum fehl, und es entwickelt sich dann nur ein Fach mit einem Samen, der die bekannte Sorte „Perlkaffee“, Erbsenbohnen (männliche Bohnen) liefert. Wie oft dieser Fall durchschnittlich an einem Kaffeestrauche einzutreten pflegt, und ob er abhängig ist von bestimmten Varietäten, Culturformen, vom Alter oder von klimatischen Verhältnissen, ist noch nicht genauer untersucht. Auf grossen Plantagen bestehen gewöhnlich 5 % der Ernte aus Erbsenbohnen. Es sind immer noch Reste eines zweiten Faches und des verkümmerten Eichens nachzuweisen, so dass in Anbetracht der Thatsache, dass namentlich ältere Bäume den Perlkaffee liefern, die Annahme gerechtfertigt ist, dass diese Erscheinung eine Folge der Inzucht ist. Bekanntlich gilt Perlkaffee als eine besonders geschätzte Sorte, deren Vorzüge zwar von vielen Kennern geleugnet werden, die aber im Handel doch einen um 5—20 % höheren Preis bedingen. Es lässt sich wohl denken, dass infolge der Bildung nur eines Samens dieser die wirksamen Stoffe in grösserer Menge und Concentration enthalten muss, und es wäre sehr werthvoll zu erfahren, wie sich der Alkaloïdgehalt des Perlkaffees gegenüber dem der gewöhnlichen Sorten verhält. Aber abgesehen hiervon ist immer noch die höchst sorgfältige Auslese, welche der Perlkaffee erfährt, eine mechanische Ursache, welche die höhere Werthschätzung bedingt. Die histologischen Elemente des Fruchtknotens sind schon derart entwickelt, dass sie die Gewebeformen der künftigen Frucht erkennen lassen; die gewaltige Aenderung der Zelldimensionen, die zunehmende Dichtigkeit der Zellmembranen, die Ausgestaltung der Zellformen infolge des Wachsthums, der Verschiebungen und des gegenseitigen Druckes bedingen auffällige Veränderungen, die durchgreifendsten erfahren aber wohl nur die Fruchtknotenschichten. Im zehnten Monat der Entwickelung tritt die Fruchtreife ein. Die Kaffeefrucht präsentirt sich als Steinfrucht (drupa apocarpa), das Perikarp lässt sich in die drei Schichten Exokarp, Mesokarp und Endokarp zerlegen. Die Anatomie des Exokarps ist durch viele Abbildungen bekannt. Das Mesokarp wird durch das Parenchym vorgestellt. So lange die Frucht nicht eingetrocknet ist, sind die Parenchymzellen ausgedehnt und ihre Wände farblos; im eingetrockneten Zustande dagegen erscheinen die Zellen zusammengeschrumpft, mit braunen Wänden versehen und erst durch Anwendung quellender Mittel wird ihr Bild klar. Die Gefässbündel zeigen Spiroïden, gut entwickelte Bastfasern und kollenchymatische Elemente nebst den stark verholzten Tracheiden. Das Endokarp besteht aus vollständig verdickten, stark porösen und verholzten Sklerenchymfasern in 4 oder 5 Reihen, die eine kompakte, glatte Schale, das sogenannte Pergament, bilden und durch die ligninfreie Innenepidermis abgeschlossen sind. Bei der Gewinnung der Samen wird zuerst das Mesokarp entfernt und das nun Pergamentkaffee

genannte Product muss der Endokarpschale entledigt werden. An der Pergamentschale befindet sich ein klebriger, schwach süsser Körper, offenbar die Pulpa, welche von den innersten zuckerreichen Mesokarpschichten gebildet wird. Diese Schichten sind in der reifen, frischen Frucht mit der benachbarten Mesokarpzone, die die Gefässbündel führt, in so losem Zusammenhange, dass beim Aufbrechen einer Frucht das Mesokarp mit den Gefässbündeln sich von der Pulpa abtrennt und letzterer an dem Endokarp als weicher Ueberzug haften bleibt. Die Fachscheidewand ist ebenfalls von den Sklerenchymfasern des Endokarps gebildet.

Coffea liberica Hiern.. Die *Anpflanzungen von Liberiakaffee auf Java* haben derart zugenommen, dass man den Stand aller Plantagen auf mehrere 100,000 Bäume veranschlagen kann; vielfach hat man auch Kreuzung zwischen Java- und Liberiakaffee versucht. Van Romburgh [1]) hat die einzelnen Theile des Liberiakaffeebaumes auf Coffeïngehalt untersucht. Darnach sind die Blätter an Coffeïn ärmer, was namentlich für die jungen Blätter gilt, welche nur 0,6 % enthielten, während in gewöhnlichen Kaffeeblättern sich 1,6 % finden; dagegen ist der Gehalt der Samen, auf trockene Bohne berechnet, kaum abweichend. Verf. fand in frischen Samen 11,5 Wasser und 1,3 Coffeïn. Die Wurzelrinden des Liberiakaffeebaumes und des Javakaffeebaumes enthielten kein Coffeïn.

Galium pilosum wird von Nordcarolina aus als Mittel gegen Schlangenbiss empfohlen. Es ist ein einjähriges, auf trockenem Boden von Neu-England westlich von Ostkansas und südlich bis fast an den Golf verbreitetes Kraut mit aufrechtem rauhen Stiele, ovalen, punktirten, zu 4 im Quirl gestellten Blättern, kleinen dunkelbraunen gestielten Blüthen und kugliger, von gekrümmten Borsten besetzter Frucht. — *Galium triflorum* ersetzt in einzelnen Gegenden der Union den dort nicht einheimischen Waldmeister als cumarinhaltige Pflanze [2]).

Randia Dumetorum Lam. Die *Früchte* dieser ostindischen Pflanze werden in grossen Dosen als Emeticum gegeben. Das frische Perikarp besitzt einen starken durchdringenden Geruch und enthält Baldriansäure, das wirksame Princip ist aber wahrscheinlich Saponin. Neuerdings ist die mit Weingeist und Aether bereitete Tinctur von Sawyer [3]) therapeutisch geprüft und als gutes Antispasmodicum bewährt befunden worden.

Sickingia rubra, angeblich in Japan einheimisch, liefert eine neue gerbstoffhaltige Rinde. Das vorliegende Muster ist das Bruchstück einer 6 cm im Durchmesser haltenden Halbröhre, die Dicke der Rinde beträgt 5 mm. Das Aussehen der Rinde ist ein sehr auffallendes, insofern die schwach quergerunzelte Oberseite, welche spärliche Reste eines weisslichgelben Korkes zeigt, sowie der Querschnitt eine intensiv rothe Farbe besitzt. Besonders auf dem

1) Verslag over s' Lands Plantentuin te Buitenzorg 1891, 48 durch Pharm. Ztg. 1891, 764. 2) Am. Journ. of Ph. 1891, 325 durch Pharm. Ztg. 1891, 566. 3) The Chemist and Druggist 1891, 460; Lancet 1891, 818.

Querbruche erscheinen die inneren Partien rein kirschroth, während die Innenfläche mehr einfach rothbraun ist. Die letztere ist fein, längsstreifig, während die Aussenfläche den Eindruck macht, als sei der Kork absichtlich abgekratzt und dadurch die rothe Farbe der Mittelrinde besonders stark hervorgetreten. Die rothe Farbe ist wahrscheinlich auf eine Umwandlung von in der Rinde enthaltenem Gerbstoff in phlobaphenartige Stoffe zurückzuführen. Als Gerbmaterial soll sich die Rinde nicht gut eignen und dürfte auch die lebhafte rothe Farbe mancher directen Verwendung zum Gebrauche entgegenstehen [1]).

Uncaria Gambir Roxb. scheint auf Java mit grossem Erfolge cultivirt zu werden. Die im Buitenzorger Garten angebaute Pflanze gedeiht sehr gut und liefert reichlich Blüthen und keimkräftige Samen. Das aus den Blättern gewonnene Gambir erwies sich demjenigen von Riano vollkommen ebenbürtig. Ein Uebelstand ist der, dass die Pflanze nur sehr langsam wächst [2]).

Rutaceae.

Ruta graveolens L. Die frische Pflanze soll nach Mittheilungen von Blanc [3]) viel wirksamer sein als die getrocknete, aber auch gefährlicher in der Anwendung, denn sie besitzt ein giftiges Princip, welches beim Trocknen zum Theil zu verschwinden scheint. Dieses active Princip ist in dem ätherischen Oele zu suchen, von welchem nur Dosen von 1—10 Tropfen gegeben werden. Die Ruta ist ein kräftiges Excitans und besitzt ausserdem dieselbe Wirkung auf das Urogenitalsystem wie Sabina und Secale cornutum. Man giebt das Pulver der Blätter zu 0,05 bis 0,15 pro die in Pillen. Das Infusum der Samen wird als wurmtreibendes Mittel angewendet.

Salicaceae.

Salix lucida. In den Blättern dieser nordamerikanischen Weidenart, welche an den Flussufern von Neu-England bis Pennsylvanien und weiter westwärts nicht selten ist, fand R. W. Beck [4]) ein Mal 1,09, ein anderes Mal nur 0,30 % *Salicin.* Tannin ist vorhanden, wurde jedoch nicht quantitativ bestimmt. Dasselbe ist weit reichlicher in Salix alba vorhanden, deren Blätter sogar 6,8 % enthalten, während in der Rinde 3,58—4,26 vorhanden sind; in der Mitte steht Salix lucida mit 3,29 % Gerbsäure in der Rinde. Letztere scheint salicinreicher als die Rinde von Salix alba zu sein; Beck fand in ersterer 0,76, in letzterer nur 0,53 %.

Santalaceae.

Santalum. Mittheilungen über *Lignum und Oleum Santali* brachte M. Adrian [5]). Man unterscheidet jetzt drei Sorten:

---

1) Chem. Ztg. 1891, 848. 2) durch Pharm. Ztg. 1891, 764.
3) Revue de thérapeut. 1891, No. 16. 440. 4) Amer. Journ. of Pharm. 1891, 581 durch Pharm. Ztg. 1892, 135. 5) Journ. de Pharm. et de Chim. 1891, XXIV, Suppl. S. VII.

1. Lignum Santali rubr. von Pterocarpus santalinus L. fil., welches nur zu Färbezwecken Verwendung findet, 2. Lignum Santali album und 3. Lignum Santali citrinum. Die beiden letzteren Drogen stammen von verschiedenen Bäumen der Gattung Santalum und zwar soll das weisse Holz von jüngeren, das gelbe von älteren Bäumen gewonnen werden, nach anderen Ansichten soll das weisse den Splint, das gelbe das Kernholz darstellen; es dürfte indessen die Farbe des Holzes wesentlich von der Santalumart abhängen. — Nach Europa wird nur das Holz des Stammes gebracht, das Holz der Zweige ist werthlos. Die Wurzeln werden bereits im Heimathlande zur Darstellung des ätherischen Oeles verwendet. — Das Vaterland des Sandelbaumes ist Indien. Man cultivirt dort Santalum album L. in den Bergen von Mysore und in Arcot (Madras). Die Samen werden dort zusammen mit Capsicumsamen ausgesät. Die jungen Capsicumpflanzen dienen dem Santalum nicht allein zum Schutze gegen die Sonne, sondern auch als Nahrungsmaterial, indem die jungen Santelpflanzen auf den Wurzeln parasitiren, bis sie selbst kräftig genug geworden sind, um selbständig zu vegetiren. Das Sandelholz wird von den 20—30 Jahre alten Bäumen genommen und, wie auch das Sandelöl, vorzugsweise über Bombay und Mogadore ausgeführt. Die Hauptmasse geht nach China und Europa. — Von anderen Santalumarten, deren Holz Verwendung findet, sind zu erwähnen: Santalum freycinetianum Gaud. auf den Sandwichinseln, Santalum yasi auf den Fitjiinseln. In Australien wird Sandelöl aus dem Holze von Fusanus spicatus und Fusanus acuminatus gewonnen. Auch aus Westindien (Venezuela) wird eine geringe Quantität des Oeles in den Handel gebracht. Das beste Oel ist dasjenige, welches in Europa aus dem im Handel vorkommenden Holze mit Hülfe ausgezeichneter Apparate gewonnen wird. Das ätherische Oel ist im Holze von einer harzigen Substanz begleitet, von welcher dasselbe nur durch fractionirte Destillation zu trennen ist. Das Oel bildet ein dickliches Liquidum von 0,960 (Pharm. Brit.) bezw. 0,945 (Pharm. U.-St.), es ist linksdrehend, neutral, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, wenig löslich in Wasser. Der Luft ausgesetzt, verharzt das Oel und giebt die analogen Reactionen des Terpenthinöles. — Man trifft im Handel nicht selten ein mit vegetabilischen oder mineralischen Oelen verfälschtes Fabrikat an. Derartige Beimischungen vermindern das specifische Gewicht, andererseits wird ein Tropfen derartiger Mischungen, auf nicht geleimtes Papier gebracht, einen Fleck hinterlassen, welcher sich nicht verflüchtigt. Viel schwieriger zu erkennen sind Verfälschungen, welche dadurch hervorgebracht werden, dass man das Santalöl mit Copaivabalsam oder Cedernholzöl mischt und der Destillation unterwirft. Derartige Falsifikationen werden nach den Erfahrungen des Verfassers vorzüglich in Deutschland verübt. — Mit Hülfe der Polarisation werden sich auch diese Fabrikate erkennen lassen.

Nach Simmonds [1]) beträgt der Werth der jährlichen Ausfuhr aus Indien 60,000—80,000 (1888 50,500, 1889 63,945, 1890 79,482) Pfd. Sterling. Nach China werden jährlich 94,000—106,000 Centner Sandelholz exportirt. 100 Pfd. Sandelholz liefern 25—30 Unzen Oel. Bekanntlich liefert in neuerer Zeit auch Westaustralien Sandelholz, wovon 1885 4527 Tons im Werthe von 36,216 Pfd. Sterling exportirt wurden. Die australischen Species sind Santalum austrocaledonicum Viell. (sog. Emmangoholz), S. spicatum D. C. und S. cygnosum Mig. Sehr geschätzt ist in China S. Preissianum Mig. In Mysore gebraucht man statt des Sandelholzes das Holz von Sethia indica D. C.

Ueber *Sandelöl* siehe unter Aetherische Oele.

Sapindaceae.

Schleichera trijuga W. Eine von Thümmel begonnene *Untersuchung des Makassaröles* haben Kwasnik und Th. Poleck [2]) beendet. Die Samen enthalten kein Stärkemehl, aber 68 % fettes Oel, welches durch Petroläther ausgezogen wurde, während durch Pressen der von der Schale befreiten Samen nur 45,8 % gewonnen wurden. Das Oel hat Butterconsistenz, ist gelb, schmeckt milde und schmilzt bei 21—22°. In demselben liess sich freie Blausäure nachweisen. — Die fetten Säuren waren mit Ausnahme von 3,14 % freier Oelsäure als Glyceride vorhanden, und zwar wurden darin 70 % Oelsäure, 5 % Palmitinsäure und 25 % Arachinsäure gefunden. Der Gehalt des Oeles an freier Blausäure betrug 0,03—0,05 %. Amygdalin konnte in den Samen nicht nachgewiesen werden, wohl aber dessen Zersetzungsproducte, Blausäure, Benzaldehyd und Traubenzucker.

Sapotaceae.

Achras Sapota L. Das sog. *Chicle* wird von der mexikanischen Pharmakopöe, wie Maisch [3]) mittheilt, auf diese Pflanze zurückgeführt. In der 5—12 cm dicken, aussen dunkelgrauen, längsstreifigen, innen kastanienbraunen, zusammenziehend und etwas bitteren Rinde, die als Stimulans und Antiperiodicum dient, fand Barnon ein eigenthümliches Alkaloïd (?), Sapotin, und eine eigenthümliche Säure, Sapotinsäure, Harz, Glykose u. A. Zur Bereitung des Chicle dienen Frucht und Rinde. Durch Gährenlassen des Saftes der Früchte setzt sich das gelbliche, aussen weisse, homogene Chicle virgen ab, während das aussen röthliche, innen rosafarbige Chicle commun den aus Einschnitten der Rinde ausgeflossenen und am Stamme erhärteten Milchsaft darstellt. Es besteht aus 44,8 in Alkohol und Aether löslichem Harze, 17,2 Kautschuk, 9 Zucker, 6,4 Gummi, 8,2 Amylum, Farbstoffen und

---

1) Pharm. Journ. Transact. 1891, p. 65, durch Pharm. Ztg. 1891. 36, 567. 2) Chem. Ztg. 1891, 15, 600. 3) Americ. Journ. of Ph. 1891, 67 durch Pharm. Ztg. 1891, 251.

Salzen. Ein ähnliches Kaumittel wird aus den Blättern und dem Stamme von Asclepias lanuginosa gewonnen.

Ueber *Sapotin*, das Glykosid von Achras Sapota, siehe Glykoside.

Mimusops globosa. Die Heimat des Balatabaumes ist Jamaica, Trinidad, Venezuela, Guyana. Derselbe wird oft 100 bis 120 Fuss hoch, besitzt einen nahezu cylindrischen Stamm und eine weit ausgebreitete Krone. Die Rinde ist nach Mittheilungen von Jenman [1]) 1/2 Zoll dick mit breiten parallelen Furchen; das Holz ist röthlich gefärbt, sehr hart und wegen seiner Dauerhaftigkeit sehr gesucht. Der aus der Rinde ausfliessende Milchsaft erstarrt zu einem Gummi (Chiclegummi), welches das Guttapercha in jeder Beziehung übertrifft und auch weit höher als dieses im Preise steht. Es ist namentlich gegen den Einfluss der atmosphärischen Luft viel widerstandsfähiger, so dass es sich namentlich als Isoliermaterial für electrische Leitungen vorzüglich eignet. — Die Balatasammler suchen sich in den Wäldern die ihnen passend erscheinenden Bäume aus, fällen dieselben und lassen den Milchsaft aus der Rinde durch eingebohrte Kanäle in untergestellte Gefässe ausfliessen.

Saxifragaceae.

Ceratopetalum gummiferum Sm. und *C. apetalum.* Mittheilungen über die *Gummisorten* dieser in Neu-Süd-Wales einheimischen Pflanzen brachte H. Maiden [2]) C. gummiferum ist in der Regel nur ein niederer Busch und erreicht selten die Grösse und Gestalt eines kleinen Baumes. Die Pflanze ist durch einen bleibenden, prachtvoll röthlichen Kelch ausgezeichnet. C. apetalum — „coachurood, lightwood" — wächst an feuchten Standorten und ist ein grosser Baum mit glatter Rinde, hellem Laub und weisslichem, überreichem Blüthenschmucke. Das Gummi von C. gummiferum besteht aus kleinen, völlig durchsichtigen Thränen von schön rubinrother Farbe und hellem Bruche. Es schmeckt adstringirend, klebt zwischen den Zähnen und enthält augenscheinlich eine grössere Menge gummiartiger Substanz. Die Droge wird aus den abgeschnittenen Ast- oder Stammstücken in Form kleiner Tröpfchen ausgeschwitzt und trocknet sehr rasch. Durch Verwunden, Entrinden und Beschneiden des Baumes erhält man nur wenig Gummi, behufs reichlicher Ausbeute muss man den Stamm in förmliche Stücke zersägen. Beim Lösen des Gummis in kaltem Wasser färbt sich das letztere orangebraun bis dunkel, während der unlösliche Theil als gelatinöse Masse niederfällt. Dem äusseren Anscheine nach unterscheidet sich das Gummi von C. apetalum keineswegs von dem von C. gummiferum, indes riecht es mehr oder weniger stark nach Cumarin, welches auch in Menge in der Rinde enthalten ist. Man erhält das Gummi durch Verwunden

---

1) Americ. Drugg. 1891, Vol. 20, 133. 2) Pharm. Journ. and Transact. 1891, No. 1078, 742.

oder Fällen der Stammpflanze. In kaltem Wasser schwillt es mächtig auf und besitzt eine ziemliche Klebkraft. Dem Wasser verleiht es eine blasse, orangebraune Farbe und einen intensiven Cumaringeruch. Die Ceratopetalumgummis sind adstringirend und besitzen Aehnlichkeit mit den Kinogummis, schwellen jedoch in Wasser auf und lösen sich nur theilweise, ihr Gummi ist Metarabin, während das der Kinoarten Arabin ist, jedenfalls ist hier zum ersten Male kinoartiges Gummi in der Familie der Steinbrecharten nachgewiesen worden. C. apetalum dürfte als eine werthvolle Cumarinquelle angesehen werden, und die Anwesenheit desselben ist das schärfste Trennungszeichen für die beiden Ceratopetalumgummis. Die Asche von C. gummiferum ist ganz weiss, während die von C. apetalum dunkelbraun, massig und schwer verbrennbar ist. Sie enthält einen kleinen Procentsatz Eisen, Mangan konnte nicht nachgewiesen werden. Die Zusammensetzung der Gummisorten ist wie folgt:

	C. gummiferum	C. apetalum
Gallusgerbsäure	16,76	6,35
In Alkohol lösliche Phlobaphene	19,5	12,21
In Alkohol unlösliche Phlobaphene und Metarabin	41,6	52,09
Cumarin	—	2—3 %
Verunreinigungen	2,5	2,0
Feuchtigkeit	16,7	20,47
Asche	1,8	3,44

Die Ceratopetalumgummis liefern beim Behandeln mit kaltem Wasser einen Rückstand, der nahezu fast ganz aus Phlobaphenen und Metarabin besteht. Die grössere Menge besteht aus Phlobaphenen, längeres Kochen mit Wasser verwandelt es in die gleiche Menge Gerbsäure. Die Trennung der in Alkohol unlöslichen Phlobaphene vom Metarabin ist eine sehr schwierige. Verfasser erhielt in Gummi von Ceratopetalum gummiferum 49,78 %, in dem von Ceratopetalum apetalum 41,14 % Gerbsäure und 8 bis 10 % Metarabin.

Heuchera americana L. Die sog. Alaunwurzel enthält nach der von C. Peacock [1]) angestellten Analyse: Fett, Wachs, Kautschuk 0,65, Gallussäure und Harz 0,56, Tannin (5,55), Glykose (3,0) und Phlobaphene (?) 20,72, Glykose (6,09), Saccharose (3,17), Schleim und Tannin (26,0) 9,84, eiweissartige Körper (1,5) und in verdünnten Alkalien lösliche Extractivstoffe 3,50, Calciumoxalat und in verdünnter Salzsäure lösliche Extractivstoffe 4,85, Stärke 4,67, Feuchtigkeit 8,08, Asche 6,14, Cellulose, Lignin und Verlust 40,99 %.

Scitamineae.

Ceratanthera Beaumetri wird nach Mittheilungen von E. Heckel [2]) an der Westküste Afrikas unter den Namen „Dadi-

1) Americ. Journ. of Pharm. 1891, 172.
2) The Pharm. Journ. and Transact. 1891, No. 1114, 347.

gogo" und „Balancofouna" als wurmtreibendes Mittel und als Purgativ angewendet. Der gebräuchliche Theil ist das frische Rhizom, aus welchem F. Schlagdenhauffen eine harzige, in Aether lösliche Substanz und ein flüchtiges Oel isolirt hat. Das Harz wirkt in Dosen von 1,20 abführend, dagegen schon 20 Tropfen des ätherischen Oeles im Verein mit Ricinusöl stark wurmtreibend.

Musa paradisiaca L. Die im tropischen Asien einheimischen *Bananen* werden jetzt bis zum 30. Breitengrad in Afrika, auf den Südseeinseln, in Westindien, auf Madeira etc. cultivirt. Die cultivirten Spielarten sind oft kernlos, im getrockneten Zustande von brauner Farbe, fleischig, saftig, von süsslichem Geschmack mit mehligem, wohlschmeckendem Fleisch. Die Früchte werden meist in geschältem Zustande in den Handel gebracht und dienen mit Zucker als Conserven zubereitet, auch mit Essig angesäuert, infolge ihres saftigen Fleisches vielfach als Beigemüse. Die reifen Früchte enthalten ca. 70 % Wasser, 20 % Traubenzucker, 4 % Rohrzucker, ausserdem noch fettes Oel und Eiweissstoffe. Eine von Niederstadt[1]) angestellte Untersuchung der gedörrten und geschälten Bananen ergab: Cellulose 2,07; Fett 2,25; Proteïn 5,25; freie Säure 0,67; Traubenzucker und Rohrzucker 52,54; Pektin und Gummi 2,17; Stärke 0,55; Asche 5,33; Wasser 29,17 %. In der Asche sind ca. 0,54 % Phosphorsäure, Kalk, Eisenoxyd und Chloralkalien enthalten. — In den Vereinigten Staaten werden ca. 280,000, in England ca. 120,000 Centner importirt. — Auch von Bananen liefernden Musaarten werden die Bastfasern technisch verwerthet. — Für unsere Colonieen in West- und Ostafrika sind die Bananen von höchster Bedeutung.

Musa. Christia, ein neues Verbandmittel, besteht nach Mittheilungen von Töllner und Bergmann[2]) aus den Fasern des Manilahanfes, derartig mit Substanzen getränkt und behandelt, dass dieselben vollkommen unlöslich und wasser- wie spiritusdicht gemacht werden. Ein zweites Material, *Fibrine Christia,* wird in der Form eines dünnen Seidengewebes geliefert, wodurch ein bedeutend leichteres und ebenso widerstandsfähiges Präparat, mit denselben Chemikalien hergestellt, erzielt wird. Die gewöhnliche Christia gleicht im Aeusseren einem dunklen Guttaperchapapier, ist braun durchscheinend, lässt sich beliebig falten, zerknittern, in Knoten binden und erlangt ihre glatte Form wieder durch Ueberstreichen mit dem Finger. 1 qm dieser Sorte wiegt ca. 110 g, Fibrine Christia jedoch ist um das drei- bis vierfache leichter. Die Festigkeit und Widerstandsfähigkeit des Materials lässt nichts zu wünschen übrig; dasselbe wird weder in der Hitze noch in feuchter Luft klebrig und eignet sich vorzüglich für den Export. Gegen Wasser, Alkohol, Chloroform, Aether, Salmiakgeist und Fette ist Christia unempfindlich und kann in Verbindung mit antiseptischen und anderen Arzneistoffen geliefert werden; auch lässt sich dasselbe wie jedes andere Gewebe

1) Pharm. Centralsh. 1891, 416. 2) Pharm. Ztg. 1891, 36, 54.

nähen. Zum Aufstreichen von Pflastern sind Christia und Fibrine Christia sehr geeignet.

E. Jahn [1]) theilt einige Versuche mit, welche die Undurchlässigkeit der Christia und Fibrine Christia für Wasser und Alkohol sowie Chloroform ergaben. Das Durchdringen kleiner Mengen von Wasser wird jedoch zugegeben.

E. Dieterich [2]) hat *Christia und Fibrine-Christia* analysirt. Die Asche erwies sich aus Kalisalzen und Chromoxyd bestehend neben geringen Mengen Na, Ca, Cl und H_2SO_4. Manilahanf hat Verf. in den von ihm untersuchten Mustern nicht als Grundlage nachweisen können, sondern vielmehr Sulfit-Cellulose. Die Unterlage der Fibrine-Christia hat sich als Florenceseide bezw. Seidengaze erwiesen. Behufs Herstellung des Verbandstoffes bereitete D. folgende Masse: 30 g Gelatine bezw. Leim wurden in 200 g Wasser aufgequollen, durch Erhitzen in Lösung gebracht und der noch heissen Masse 30 g Glycerin von 30° sowie schliesslich 3 g fein zerriebenen Kaliumbichromats zugesetzt. Mit dieser Masse wurde dünnes imitirtes Pergamentpapier (40—45 g für 1 qm) bestrichen; diese Probe entsprach nach Dieterich's Ansicht dem Original in jeder Weise. Letzteres ist nach seinem Urtheil weder wasser- noch spiritusdicht und leistet nicht mehr und nicht weniger als ein mit Glycerin geschmeidig gemachtes Pergamentpapier.

Th. Christy [3]) theilt dem entgegen mit, dass nach einschlägigen Untersuchungen nicht Holzcellulose, sondern Manilahanffaser vorliege.

Zingiber officinale Rosc. Ueber *Ingwer und seinen ökonomischen Gebrauch* berichtete Simmonds [4]). Auf Jamaika ist die Production verschieden. Der zur Fortpflanzung benutzte Theil sind die an der Wurzel befindlichen kleinen Knoten, die des Abschabens und Aufbewahrens nicht werth sind. Nach Verlauf von 2 oder 3 Wochen wächst aus ihnen bereits ein Stengel hervor. Man hat in Erfahrung gebracht, dass man die Wurzel im December und Januar am besten erhält, wenn die Stengel verwelken. Auch in Westafrika, Sierra Leone, wird Ingwer cultivirt. Ueber die Hälfte des producirten Ingwers kommt nach England, der übrige Theil nach Amerika. Der junge Ingwer wird im Osten in beträchtlicher Menge kandirt und eingemacht und kommt unter dem Namen „Succade" in den Handel. Die in England von Indien und China importirte Quantität steigt von 300,000 bis 600,000 Pfund, im Werthe von 11,000 bis 25,000 Lstrl. Die Konservirungsmethode ist folgende. Man legt die Ingwerrhizome mehrere Tage in Wasser, indem man dasselbe einmal erneuert. Nach dem Herausnehmen werden die Wurzeln auf Tische ausgebreitet und mit einem Loch versehen, alsdann in einem kupfernen Kessel gekocht und hierauf zwei Tage lang in einer Mischung, bestehend aus

---

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 248.
2) Pharm. Ztg. 1891, 224.
3) Pharm. Ztg. 1891, 270.
4) Pharm. Record. 1891, Vol. XI, 213.

Reismehl und Wasser, welchem man behufs Klärung etwas Eiweiss hinzufügt, gelegt. Nach einem zweiten Abkochen kommt der Ingwer in glasirte Krüge, die 1 bis 6 Pfund fassen, und wird mit Sirup bedeckt. Letzterer wird ein- bis dreimal erneuert und darf nicht heiss zu dem Ingwer kommen, um ein Zusammenschrumpfen desselben zu verhindern. In Indien wird der abgegossene Sirup zur Darstellung eines angenehmen Getränkes gebraucht. Das Kandiren ist einfach. Ganz feiner, trockener Zucker wird gebraucht, um das Trocknen zu befördern. — Der Ingwer, welcher von China eingezuckert kommt, wird in viereckigen Zinkgefässen verschickt. In Canton wird die Gesammtmenge des konservirten Ingwers producirt.

Jacob Riegel[1]) extrahirte mehrere Ingwersorten des Handels nach fünf verschiedenen Methoden mit Alkohol, Benzin, Aether, Alkohol-Aether etc., um die Menge des *Weichharzes* zu bestimmen. Hierbei fand derselbe, dass Jamaica-Ingwer 5 % Weichharz enthielt, während ostindischer Ingwer eine Ausbeute von 8 % gab. Das erhaltene Weichharz repräsentirte alle medicinischen Eigenschaften der Droge und bestand aus zwei Harzen, einer dicken, visciden Flüssigkeit, welche die Schärfe des Ingwers in hohem Grade enthielt, und einem festen Harz, frei von Schärfe und Geruch. Der erste Antheil ist löslich in Benzin, kann indessen der Droge durch dieses Lösungsmittel nicht entzogen werden.

Der *eingemachte chinesische Ingwer* stammt nicht von Zingiber officinale, sondern von *Alpinia Galanga,* der Mutterpflanze der javanischen Galgantwurzel, wie C. Ford[2]) an einer im botanischen Garten zu Hongkong blühenden Pflanze feststellen konnte. Hooker hatte 1887 der Mutterpflanze des Ingwers von Siam den Namen Alpinia zingiberina gegeben; da nun nach Baker ein Unterschied zwischen dieser und Alpinia Galanga nicht besteht, so scheint es gerechtfertigt, den chinesischen und den Siam-Ingwer zu identificiren.

Scrofulariaceae.

Castilleja canescens Benth. ist ein wahrscheinlich der Digitalis in seiner Wirkung nahestehendes, in die mexikanische Pharmakopöe aufgenommenes Mittel. Die in Sierra Madre, in Nord- und Centralmexiko vorkommende Pflanze hat, wie Maisch[3]) mittheilt, ganzrandige, linearlanzettliche, halbstengelumfassende Blätter, einen röhrigen, zusammengedrückten, an einer Seite gespaltenen Kelch und eine zweilappige Blumenkrone mit helmförmiger Oberlippe und mit drei kurzen Zähnen versehener Unterlippe, ist ohne Geruch und schmeckt bitter aromatisch. Castilleja vermehrt Harn-

---

1) Americ. Journ. of Pharm. 1891, Vol. 63, 531.
2) Kew Bulletin 1891, Jan., S. 5; Pharm. Journ. and Transact. 1891, durch Pharm. Ztg. 1891, 36, 173.
3) Americ. Journ. of Pharm. 1891, 67 durch Pharm. Ztg. 1891, 251.

und Speichelsecretion und hat bei Gallenkoliken Anwendung gefunden. Man giebt das Mittel zu 4 g im Aufgusse (1 : 30).

Lathraea Squamaria L. *Albinismus* bei L. Squamaria beobachtete Carl Müller [1]).

Newbouldia Caevis. Die Rinde des Holzes dieses westafrikanischen Baumes wird von Farell [2]) im Lancet als Mittel gegen Dysenterie warm empfohlen.

Verbascum Thapsus. Die *Blüthen* (Corolla und stamina) von Exemplaren aus der Nähe von Canton in Ohio hat E. L. Janson [3]) untersucht und darin mehrere glykosidische Farbstoffe, ferner 2,49 % Schleim, 11,76 eines Kohlehydrats (Dextrin?) 3,48 Glykose, 1,29 Saccharose, 32,75 Cellulose und 4,11 % Asche gefunden. Die kleinen, kegelförmigen, fein punktirten Samen gaben an Petroleumäther 20,75 % hellgrünen fetten Oeles ab und enthalten ausserdem ein scharfes Princip, dessen Natur nicht näher bestimmt wurde.

Silenoideae.

Agrostemma Githago L. Ueber die *Verwendbarkeit der Kornradesamen als Nahrungsmittel* macht R. Kobert [4]) folgende Mittheilungen: Die Samen enthalten neben dem giftig wirkenden Agrostemmasapotoxin nicht unerhebliche Mengen von Nährstoffen, welche durch geeignete Verfahren leicht nutzbar gemacht werden könnten. Entweder müsste man durch Rösten des Mehles in eisernen Pfannen das Gift unschädlich machen, oder man müsste die Müller zwingen, ein Schrotverfahren anzuwenden, durch welches nicht nur die schwarze Schaale, sondern auch die vom giftigen Embryo gebildete Randpartie des Samens nach Möglichkeit mit abgelöst wird und nur der schneeweisse, ungiftige Kern übrig bleibt. Die russischen Getreidehändler, welche den Weltmarkt versorgen, sind der Ansicht, dass das kornradehaltige Getreide ein „schöneres" Mehl liefere als das von Kornrade freie, und daher findet man in dem russischen Getreide nicht selten 10 % Kornradebestandtheile. Kobert giebt allerdings zu, dass ein grosser Theil des Agrostemmasapotoxins durch die Hitze des Backofens entgiftet wird, allein eine vollständige Zerstörung findet nicht statt, auch wird ein grosser Theil des auf den Weltmarkt kommenden Mehles überhaupt nicht verbacken, sondern anderweitig verarbeitet. Kobert meint daher, dass die Hygieniker und Pharmakologen gemeinsam darauf dringen müssen, kornradehaltiges Getreide erst nach dem oben genannten Schroten der abgesonderten Kornraden zum Vermahlen zuzulassen. Das gewonnene Schrot ist nach Lehmann und Mori zu rösten und dann eventuell als Viehfutter etc. zu verwenden.

---

1) Deutsch. bot. Monatsschr. 1891, 1.
2) durch Rundschau 1891, 26, 519.
3) Americ. Journ. of Pharm. 1890, 600 durch Pharm. Ztg. 1891, 36, 126.
4) durch Pharm. Centralh. 1891, 357.

Simarubaceae.

Picraena ailantoïdes Planch. ist eine in Japan viel angewendete Droge. Der Baum erreicht eine Höhe von 10 m, besitzt eine dünne, graue, glänzende, sehr bitter schmeckende Rinde und ein gelbes Holz. Shimoyama und Hirano[1]) haben daraus einen krystallisirbaren, bei 205° C. schmelzenden Bitterstoff isolirt, der in seinen Eigenschaften mit dem Quassiin übereinstimmt.

Brucea sumatrana. Die Früchte dieser Pflanze haben in den tropischen Ländern einen grossen Ruf als Heilmittel gegen Dysenterie. Zur Darstellung des bitteren Bestandtheiles, des *Brucamarins,* wurden nach Mittheilungen von P. A. A. F. Eyken[2]) die Früchte von der harten Fruchtschale befreit, durch Auspressen und Ausziehen mit Petroleumäther entfettet, darnach mit Aether und endlich mit Alkohol ausgezogen. Der alkoholische Aufguss wurde eingedampft, der Rückstand in heissem Wasser gelöst, diese Lösung filtrirt und zur Trockne eingedampft und das Zurückgebliebene mit einer Mischung von Alkohol und Aether extrahirt. Nach Verlauf von 2 bis 3 Wochen entstanden Krystalle, welche durch Abwaschen mit Aether in reinem, ungefärbtem Zustande erhalten wurden. Brucamarin schmilzt bei 215° unter Zersetzung, bei 150° färbt es sich schon braun. Es enthält Stickstoff. Beim Erhitzen mit Natronlauge entsteht ein intensiver Tabakgeruch. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Brucamarin schön violett. Salpetersäure und Salzsäure färben es nicht. Durch Gerbsäurelösung, Jod-Jodkaliumlösung und die Mayer'sche Lösung wird das Brucamarin nicht aus seiner Lösung gefällt, Pikrinsäure-, Platinchlorid- und Silbernitratlösung rufen dagegen in verdünnten Lösungen einen deutlichen Niederschlag hervor, ebenso wie basisches Bleiacetat. Brucamarin ist in krystallinischem Zustande schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt. Es ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich oder schwer löslich in Aether und Petroleumäther. Brucamarin ist giftig, 20 mg tödteten ein Meerschweinchen in 12 Stunden, zwei Frösche starben nach subcutaner Injection von resp. 2 und 4 mg.

Solanaceae.

Atropa Belladonna L. Ueber die *Belladonna-Alkaloïde* siehe Alkaloïde.

Brunfelsia Hopeana (Manaca). Die Wurzel dieser in Brasilien einheimischen Pflanze wird als ein bewährtes Heilmittel gegen Skrofeln, Syphilis, chronischen und acuten Rheumatismus angewendet. Die Brunfelsia ist ein ästiger Strauch, dessen lederartige Blätter in der Form vom Oblongen bis zum Umgekehrtherzförmigen variiren. Die mit einem glockenförmigen Kelch

---

1) The pharm. Journ. and Transact. 1891, 1096, 1170.
2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chem. en Toxil. 1891, 3, 276.

versehenen Blüthen stehen an den Enden der dünneren Zweige und haben ganz das Aussehen unserer einheimischen Solaneen. — Die Wurzel, welche unter dem Namen Manaca in den Handel kommt, hat eine mehr oder minder cylindrische Form, ist 1 Fuss lang und 1/2 Zoll dick und von holziger Beschaffenheit mit einem intensiv gelb gefärbten Kern. Die chemische Analyse gab folgende Resultate: In Benzol löslich 0,64, in 80 %ig. Alkohol löslich 8,3, in Wasser löslich 2,72, Rohfaser und Asche löslich 38,02 %. Ein Alkaloïd, welches Dragendorff aus der Wurzel isolirt hat, konnte nicht aufgefunden werden. Die Dosis des Fluidextractes beträgt: 0,65 bis 4,0 cc. Dasselbe wird meist in Verbindung mit Kal.-, Na- und Lithiumsalicylat gegeben [1]).

Fabiana imbricata Ruiz et Pavon. Eine histologisch-pharmakognostische Untersuchung von Pichi hat J. Koljo [2]) angestellt. Derselbe giebt eine Beschreibung der Pflanze, eine makroskopische Beschreibung der Handelswaare: der jungen beblätterten und der alten blätterlosen Zweige und Stämme, eine Beschreibung des histologischen Baues der Fabiana imbricata und zwar: des Stengels, der Rinde, des Holztheiles, des Blattes, des Kelches und der Fruchtkapsel und bespricht im Anschluss hieran die Ablagerung der Gerbstoffe in den Geweben der Fabiana imbricata und die optischen Eigenschaften der Gewebe. Den Schluss der Abhandlung, bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muss, bilden Mittheilungen über die bis dahin ausgeführten Untersuchungen der Bestandtheile der Pflanze.

Loudenbeck [3]) fand in *Fabiana imbricata folgende Bestandtheile:*

Asche	4 %
Feuchtigkeit	8 „
Petroleumätherextract:	
a) äther. Oel	2,22 „
b) Wachs, Fett	3,24 „
c) fluorescirendes Princip Spuren	
Aetherische Lösung:	
a) fluorescirendes Princip	0,6 „
b) Harz	2,5 „
c) Neutrales Princip und Chlorophyll	0,14 „
d) Unbest. Substanzen	0,7 „
Alkohol-Lösung:	
a) organ. Säuren (Tannin)	0,78 „
b) Phlobaphene	3,12 „
c) Unbest. Substanzen	7,22 „
Wässerige Lösung:	
a) Dextrin	1,8 „
b) organ. Säuren	7,0 „
Verd. Alkohol-Lösung:	
a) Schleim	1,55 „
b) Eiweiss	3,88 „
c) Unbest. Substanzen	5,07 „
Cellulose, Lignin etc.	45,04 „

1) The Pharm. of the Newer Materia medica. 1891; durch Repertorium der Pharm. 1891, 124. 2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1891. No 43—49; Auszug im Repert. der Pharmacie 1892, p. 22. 3) Americ. Jour. of Pharm. 1891, 433.

Das fluorescirende Princip wurde in der Weise erhalten, dass man von dem alkoholischen Auszug den Alkohol abdestillirte und den getrockneten Rückstand mit Wasser und Chloroform behandelte, welches letztere diesen Körper mit Leichtigkeit löst. Durch weitere Reinigung kann derselbe als eine krystallisirte weisse Masse erhalten werden. Der wirksame Körper gab keine Alkaloïdreactionen, erwies sich aber unzweifelhaft als ein Glykosid.

Hyoscyamus niger L. Der *Alkaloïdgehalt* der deutschen Folia Hyoscyami betrug nach Untersuchungen von Gerrard[1]) 0,0295, der französischen 0,0398 und der zweijährigen englischen 0,0451 %. Da einjährige englische Bilsenkrautblätter im Durchschnitt 0,0665 % enthielten, so geht daraus hervor, dass der Alkaloïdgehalt der Hyoscyamusblätter mit dem Alter abnimmt. Gleichzeitig hat Ransom über die Bestandtheile der Sem. Hyoscyami gearbeitet und gefunden, dass der Alkaloïdgehalt zwischen 0,05 bis 0,16 % schwankt. Ausserdem enthielten die Samen, welche englischen Ursprungs waren, 18,8 % fetten Oeles. (Die aus Deutschland stammende Waare war übrigens zwei Jahre alt, unansehnlich, schimmlig und bestand aus einem Gemenge von Bilsenkraut, Bilsenfrüchten, Bilsenwurzeln, Gras und unbekannten Blättern. Mit Recht wird darauf hingewiesen[2]), dass die Untersuchung eines derartigen Gemenges wissenschaftlichen Werth nicht besitzt und eine derartige schlechte Waare nicht zu vergleichenden Versuchen herangezogen werden kann.)

Ueber die *Bestandtheile der Bilsensamen* berichtete Ransom[3]). Derselbe hat durch eine Reihe von Versuchen festgestellt, dass eine vollständige Extraction der zerkleinerten Droge nur mit 64 %igem Methylalkohol möglich ist. Der Alkohol wurde bei einer 78° C. nicht übersteigenden Temperatur verdampft. Beim Abkühlen schied sich alsdann das Oel vom Extract. Es wurde abgegossen und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Das Extract wurde gleichfalls mit Salzsäure angesäuert und obiges Wasser zugesetzt. Nach Uebersättigung mit Ammoniak wurden die Auszüge mit Chloroform ausgeschüttelt, in welchem das Alkaloïd löslich ist. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren hinterblieb ein gefärbter krystallinischer Rückstand, welcher mit Natriumhyposulfitlösung weiter gereinigt wurde. Durch Versetzen mit Ammoniak, Schütteln mit Chloroform und Verdunsten des letzteren wurde er in reinem Zustand erhalten. Auf absolut trocknen Samen berechnet, erhielt der Verfasser 0,058 % Alkaloïd. Der Gehalt an fettem Oel betrug 18,8 %, es ist dunkel-olivenbraun und von 0,935 spec. Gewicht.

Solanum Carolinense L. Ueber die *Analyse der Rinde und Wurzel* siehe Jahresber. 1890, 173. Die durch die Besetzung der Mittelrippe mit 6—10 Stacheln von etwa 3—4 mm Länge ausgezeichneten, ausserdem mit zahlreichen (800 bis 1500) mi-

---

1) The pharm. Journ. and Transact. 1891, No. 1104, 149. 2) Pharm. Ztg. 1891, 711. 3) Deutsch-amer. Apoth.-Ztg. 1891, 121.

kroskopischen sternförmigen Haaren besetzten *Blätter* enthalten nach G. A. Krauss [1]) Solanin und geringe Mengen eines in Aether löslichen nicht glykosidischen Alkaloïds (Solanidin?). Auffallend ist der grosse Aschengehalt, der 26,7 % beträgt, während bisher in keiner Solanee mehr als 22 % nachgewiesen sind. Die Asche enthält reichlich Chlorkalium und Phosphorsäure.

Nach der Methode von Dragendorff wurden von G. A. Krauss [2]) aus 25 g der *Früchte* erhalten:

Petroleumätherextract: (Flüchtiges Oel 0,220, Wachs und Fett 7,160) zusammen	7,380
Aetherextract: (In verdünnter Salzsäure lösliche Bestandtheile (Solanidin) 0,574, Fett und Harz 1,214) zusammen	1,788
Alkoholextract: (Solaninsäure 0,300, Solanin 0,796, Harz 0,592, Glykose 0,988, Extractivstoffe 4,244) zusammen	6,920
Wässeriges Extract: (Schleim 4,138, Dextrin 2,880, Glykose 0,804, Extractiv- und Eiweissstoffe 9,286) zusammen	17,108
Natriumhydratextract	11,560
Salzsäureextract	4,432
Cellulose etc.	43,044
Asche, reich an Calciumphosphat	6,552
Verlust	1,216
	100,000

Die Gesammtresultate seiner Untersuchungen fasst der Autor dahin zusammen, dass sämmtliche Theile von Solanum Carolinense das Alkaloïd Solanin und wahrscheinlich auch Solanidin enthalten, gebunden an eine organische Säure, welche derselbe Solaninsäure nennt.

H. Kahn [3]) constatirte in den Früchten kleine Mengen eines Alkaloïds, das jedoch nicht näher zu bestimmen war. Die Pflanze steht übrigens bei den Negern in Süd-Carolina als Aphrodisiacum in Ansehen. Der Saft soll gute Dienste bei Tetanus geleistet haben. In Virginia hat Napier die Pflanze als Mittel gegen Epilepsie empfohlen. Solanum carolinense hat den Volksnamen Rossnessel (Horse nettle) wegen seiner Stacheln. Das bei uns als Zierpflanze auf sogenannten hohen Beeten häufiger gezogene Gewächs findet sich auf sandigen Stellen, Weiden und bisweilen auch auf Culturboden in Virginien, Süd- und Nord-Carolina und geht im Norden bis Pennsylvanien, im Westen bis Iowa. Der hohle, aufrechte, bewehrte Stengel ist 1—2 Fuss hoch; die Blätter sind 4—6 Zoll lang, eirund länglich, spitz, buchtig gezähnt, von weissen Sternhaaren rauh, am Mittelnerven stachelig. Die Blattstiele sind 1—1½ Zoll lang; die Blüthentrauben oft grösser als die Blätter. Die Blüthen erscheinen im Juni, Juli und August, die Blumenkrone ist hellblau oder weiss, der Kelch fünftheilig, stachelig. Die im October reif werdenden Beeren sind zweifächerig, citronengelb oder gelbgrün, von ¼—⅓ Zoll im Durchmesser.

1) Amer. Journ. of Pharm. 1891, 65 durch Ph. Ztg. 1891, 252.
2) Amer. Journ. of Pharm. 1891, 216.
3) durch Pharm. Ztg. 1891, 311.

Solanum Lycopersicum L. Zur Bereitung der Conserva di Pomodoro aus den Paradiesäpfeln (Goldäpfeln, Liebesäpfeln) theilt A. Janssen[1]) zwei Vorschriften mit. I. Bereitung durch Gährung. Die vollständig reifen Früchte werden zerschnitten, in grosse Thongefässe oder auch dichte hölzerne Gefässe, die unten einen Zapfen oder Hahn haben, gebracht und 3—4 Tage gähren gelassen unter zuweiligem Umrühren mit einem hölzernen Spatel. Man lässt alsdann das gelbgefärbte Wasser ablaufen und reibt die zurückbleibende Frucht durch ein grobes Haarsieb. Das Durchgegangene wird auf einen leinenen Spitzbeutel gebracht bis alle Flüssigkeit abgelaufen ist, hierauf allmälig, aber stark ausgepresst. 100 Theile des so erhaltenen Muses werden mit 20 Theilen feingepulverten Kochsalzes vermischt und in Porzellangefässen aufbewahrt. — II. Bereitung durch Auskochung. Die kleingeschnittenen Früchte werden 3—4 Stunden bei mässigem Feuer in einem nicht metallenen Gefässe gekocht, dann durch ein grobes Haarsieb gerieben, das Durchgeriebene wieder aufs Feuer gebracht und noch 4—5 Stunden lang bei mässigem Feuer unter beständigem Umrühren gekocht, indem eine kleine Menge Olivenöl hinzugesetzt wird. Die Masse wird auf einen leinenen Spitzbeutel gebracht und gelinde ausgepresst. Die Masse wird nun auf flache Teller, auf welchem eine kleine Menge Olivenöl aufgestrichen ist, einige Tage den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt, bis das Mus sich wie ein Brei formen lässt, und dann mit Lorbeerblättern oder Maisblättern eingewickelt aufbewahrt.

Toni und Paoletti[2]), Beitrag zur Kenntniss des anatomischen Baues von *Nicotiana Tabacum L.*

Nicotiana Tabacum. Ueber *Tabaksfermentation* hat E. Suchsland[3]) Untersuchungen angestellt. Derselbe fand, dass die Vorgänge bei der Tabaksfermentation, nicht wie man bisher annahm, rein chemischer Natur sind, sondern dass hier Gährungserscheinungen, welche analog der Milchsäure, Buttersäure, Essigsäure .... etc. — Gährung durch Spaltpilze hervorgerufen werden, das wirksame Agens sind. Allen bisher untersuchten fermentirten Tabaken sitzen nämlich, wie Suchsland nachgewiesen, Spalt pilze in grosser Menge, aber in geringer Artenzahl an. Die einzelnen Sorten zeigten meist nur zwei bis drei Arten, hierbei waren die Bacteriaceen vorherrschend, doch wurden auch Coccen beobachtet.

Ueber die *Abstammung des persischen Tabaks (Tumbeki)* waren mehrere Meinungsverschiedenheiten laut geworden, Hausknecht hielt Nicotiana rustica L., Zanni und Holmes dagegen Nicotiana persica für die Stammpflanze. Untersuchungen, deren Resultate im Kew Bulletin[4]) veröffentlicht sind, haben ergeben, dass

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 559.
2) Ber. d. deutsch. bot. Ges. 1891, Generalversammlungs-Heft pag. 42.
3) Ber. d. deutsch. bot. Ges. 1891, IX, 79.
3) durch Pharm. Journ. and Transact. 1891, No. 1088, 980.

N. persica Lindl identisch ist mit N. alata Link et Otto, einer in Brasilien einheimischen Art, deren Cultur in Persien nicht gut denkbar wäre. Dagegen sind die in Kew unter dem Namen „tabaku“ eingelieferten Pflanzen als N. Tabacum erkannt worden. Wahrscheinlich sind die Verschiedenheiten, welche Tumbeki und gewöhnlicher Tabak, in Persien unter dem Namen „tutun“ bekannt, darbieten, dadurch entstanden, dass in wasserarmen Gegenden eine Veränderung des Wachsthums eintritt, welche dadurch hervorgerufen wird, dass man die Pflanzen mit Salzwasser begiesst. Es dürfte indess die Angabe des Haider Ali Khan in Schiras, wonach die Tumbekipflanze Stacheln an den Blättern hat und von den Tabakpflanzen ganz verschieden sei, noch der Erwägung und Prüfung bedürfen.

Ueber die *Production des Periquetabaks im Staate Louisiana* macht A. L. Metz [1]) Mittheilungen. Es werden die beiden Blatthälften von der Mittelrippe getrennt und die Hälften des folgenden Blattes wieder auf die des ersten gelegt. Die auf diese Weise entstehenden Päckchen werden einem primitiven Pressverfahren unterworfen, wodurch ein grosser Theil des Saftes ausfliesst. Nach dem mehrmaligen lang andauernden Pressen werden die Blätter wieder auseinandergenommen und in einer eigenthümlichen Weise, ähnlich den Windungen eines Taues, gedreht und einige Zeit sich selbst überlassen, wodurch eine Fermentation eintritt, die das diesem Tabak eigenthümliche beliebte Aroma hervorbringt, und welches von keinem anderen Tabak erreicht werden soll. Die jährliche Production beläuft sich auf 76000 lbs.

Sterculiaceae.

Cola acuminata. Die *Bestandtheile der Colanuss* im Vergleich zu Cacao, Kaffee und Thee sind in folgender Tabelle [2]) ersichtlich gemacht:

In 100 Theilen	Cacao	Kaffee	Thee	Cola
Fett	53	13	0,28	0.585
Proteïnstoffe	13	13	3,00	6,761
Theobromin	1,5	—	—	0,023
Coffeïn	—	2,25	0,43	2,348
Aetherisches Oel	0.04	0,003	0,79	—
Harz	—	—	2,22	—
Zucker	0,56	15,50	—	2,875
Stärke	—			33,754
Gummi	—	—	8,58	3,040
Cellulose	—	34,0	17,08	29,831
Tannin	—	—	17,80	1,618
Asche	3,60	6,097	5,56	3,395
Wasser	6.00	12,00	—	11,909

1) The Pharm. Era 1891, 37.
2) durch Repertorium der Pharm. 1891, 95.

* Strychnaceae.

Einen Beitrag zur Anatomie des Stammes von Strychnos Ignatii Berg. lieferten Gerock u. Bronnert[1]). Das von de Bary u. Hérail nur unvollkommen erklärte Zustandekommen der im Holzkörper des Stammes und der Wurzel aller Strychnos-Arten vorkommenden Bastinseln wird von den Verf. an der Hand zweier Abbildungen, von denen die eine den Querschnitt, die andere den Längsschnitt mit sämmtlich darin vorkommenden Elementen darstellt, folgendermaassen erläutert. Das Holz erscheint zur Zeit der regsten Thätigkeit des Cambiums an seiner Peripherie an verschiedenen Stellen wellenförmig ausgebuchtet, und in den dadurch entstandenen Rinnen findet sich der ganze vorhandene Bast gesammelt. Das Cambium hat an einzelnen Stellen der Peripherie wenig oder gar kein Holz abgeschieden, dagegen eine um so grössere Menge von Bastelementen. Indessen ist aber an den anderen Partien des Cambiums in normaler Weise viel Holz entstanden, das die Bastgruppe seitlich einschliesst. Zwischen dieser und dem Holze liegt, letzterem fest angedrückt, das Cambium. Tritt schliesslich eine vollständige Umwallung der Bastpartie durch das Holz ein, so schliesst auch das Cambium zusammen, und die Insel ist fertig. Die Unterbrechung, welche der Cambiumring dadurch erlitten hat, wird durch Neubildung wieder ausgefüllt, und es wird nur nach innen viel Holz, nach aussen aber sehr wenig Bast entwickelt. Das die Insel umschliessende Cambium stellt an seiner, der Stammperipherie zugekehrten Partie seine Thätigkeit ein, und nur der dem Stamminnern zugekehrte Theil bildet einige neue Siebelemente, welche durch das Absterben älterer Zellen Raum finden. In jüngeren Inseln ist eine gewisse radiale Anordnung der nach innen zu gelegenen Elemente nachzuweisen, wodurch über die Lage des noch functionirenden Cambiums Aufschluss gegeben wird. Das Holz der Strychnos-Arten enthält ferner grosse Gefässe, kleinzellige Holzfasern und wird von nicht sehr scharf differenzirten Markstrahlen durchsetzt. Die älteren Bastfasern erscheinen auf dem Querschnitt als ein undeutliches Gewirr von an einander gepressten Membranen, in dem in der Regel eine reichliche Ausscheidung von Calciumoxalat in sehr kleinen Krystallen stattgefunden hat. Die Siebröhren des lebensfähigen Bastes sind als Gitterzellen gebaut. Ihre Enden sind schief zugespitzt und mit schiefen Siebapparaten versehen. Die Wand der Siebröhren ist in den meisten Fällen durch abgerundet viereckige, in Reihen übereinander stehende Siebplatten gefeldert. — Dieselben Verhältnisse finden sich in der Wurzel wieder. Die Rinde zeigt den typischen Bau der Strychnosrinden mit dem für die Loganiaceen eigenthümlichen Sklerenchymmantel. Besondere Unterschiede in dem anatomischen Bau der bisher untersuchten Strychnosarten existiren nicht, es ist nur hervorzuheben, dass

1) Arch. d. Pharmacie 1891, 565.

das Gefässsystem der kletternden Str. Ignatii sehr stark ausgebildet ist und aus sehr grosslumigen Elementen besteht. Desgleichen sind die Bastinseln im Verhältniss zu Str. nux vomica sehr zahlreich und gross, und die Siebröhren äusserst zahlreich, was von Str. Ignatii nicht behauptet werden kann.

Styraceae.

Styrax Benzoïn Dryand. Während sonst die *Siambenzoë* in festen Stücken in den Handel kam, erscheint sie jetzt häufiger in mehr oder weniger weichem Zustande in grösseren Behältern, welche das Festwerden des Harzes erst nach dem Oeffnen gestatten. Bezüglich des Handelsweges erfahren wir, dass die Siambenzoë an der Grenze von Tonquin, östlich von Luang-Probang gesammelt und von den Eingeborenen, den Khas, von chinesischen Händlern eingetauscht wird, welche sie nach Nang-Kai bringen. Von dort gelangt sie nach Korat, um auf dem Wasserwege des Saraboori und des Nunam nach Bangkok befördert zu werden. 1887 wurden 37,200 kg, 1888 31,300 kg exportirt [1]).

Ueber *Benzoëarten,* welche das Museum der pharmaceutischen Gesellschaft in London aus Niederländisch-Ostindien durch Vermittlung von Treub erhielt, berichtete Holmes [2]). Derselbe erörtert die Frage, ob *Palembang- und Penang-Benzoë* denselben Ursprung haben. Treub verneint dieselbe, es scheint aber, als ob der frappante Storaxgeruch der Penang-Benzoë auf eine andere Pflanze als *Styrax Benzoïn* hinweise, vielleicht auf *Storax subdenticulata Miq.*, die in Westsumatra vorkommt. Der geringe Unterschied, welcher sich zwischen der von Treub gesandten Palembang-Benzoë und derjenigen des Londoner Marktes zeigt, dürfte sich durch das Alter erklären. Sicher stammt die vanilleartig riechende Siambenzoë von einer besonderen Art Styrax ab, die sich von Styrax Benzoïn durch eine verschiedene Form der Blätter und des Ovariums unterscheidet.

Thymelaeaceae.

Wickstroemia canescens. Der als *Usegopapier* in den Handel kommende Stoff wird aus dem Baste dieser japanischen Pflanze präparirt. Das Papier ist ausserordentlich leicht, dünn, faltbar und widerstandsfähig. A. Hoffmann [3]) empfiehlt es dieser Eigenschaften wegen an Stelle von Pulveroblaten zu verwenden.

Tiliaceae.

Ueber das *fette Oel der Lindensamen* siehe Aether organischer Säuren (Fette).

---

1) The Pharm. Era 1891, 76.
2) Pharm. Journ. Transact. 1891, 518 durch Pharm. Ztg. 1891, 126.
3) Americ. Drugg. 1891, Vol. XX, 89.

Turneraceae.

Turnera aphrodisiaca Ward. Eine *Untersuchung der Folia und ramuli Turnerae vulgo Damianae* hat A. Gawalowski[1]) angestellt. Derselbe fand: 9,02 Feuchtigkeit, 10,83 Reinasche (einschl. 1,5 Kieselsäure, 0,43 Chlor, 4,07 Sand); α) Benzinextract 1,60, β) Aetherextract 13,60, γ) Alkoholextract 7,65, δ) Extract aus den sonstigen verbleibenden Rückständen 23,84, Zellstoff 36,46 %. — Extract α besteht aus Pflanzenfett, Wachs und schliesst gleichzeitig das ätherische Oel in sich. Extract β besteht aus einem harten spröden Bitterharz und aus Gerbsäure nebst Spuren von Chlorophyll. Extract γ enthält viel Chlorophyll und ausserdem ein weiches, plastisch salbiges Bitterharz nebst geringen Mengen von Gerbsäure. Das Wasserdekokt δ hinterlässt 3,40 % Asche, so dass die Gesammtreinasche sich vertheilt: als in Wasser löslicher Antheil 2,96, unlöslicher Antheil 7,87 %.

Ulmaceae.

Eucommia ulmoides Ol. Die gebräuchliche Ableitung der *Tschungrinde,* eines chinesischen Heilmittels, von *Evonymus japonicus* ist nach Holmes[2]) irrig, da erstere auf dem Querbruche weisse, glänzende, scheinbar aus Kautschuk bestehende Seidenfasern zeigt, während der Querbruch der Evonymusrinde nur Holzfasern erkennen lässt. Auch die Ableitung von *Parameria glandulifera Bth. and Hook.* trifft nicht zu; die Rinde davon ist viel dicker und zeigt weit weniger derartige Kautschukfasern. Pflanzentheile der echten dioecischen Stammpflanze, welche Henry in Nordchina gesammelt hatte, führten Oliver zur Aufstellung einer neuen Gattung und Species, *Eucommia ulmoides Ol.*, deren weibliche Blüthen und Frucht eine Ulmacee vermuthen lassen, doch ist dies erst mit Bestimmtheit anzugeben, wenn die bisher fehlenden männlichen Blüthen nachgeliefert werden.

Ulmus fulva Mich. Der Bast des *„Schleimrüster“* oder *„rothe Rüster“* genannten Baumes besitzt einen so grossen Schleimgehalt, dass derselbe ohne weitere Zubereitung von den Eingeborenen Amerikas als Nahrungsmittel genossen wird. *Cortex Ulmi fulvae* ist in Nordamerika officinell. Abgesehen von dem innerlichen Gebrauch als einhüllendes Mittel findet der gepulverte Bast namentlich zu erweichenden Kataplasmen und kühlenden Umschlägen auf entzündete Stellen Anwendung (Kataplasma Ulmus fulva)[3]).

Umbelliferae.

Vergleichende Structur der verdickten Wurzeln einiger Umbelliferen; von Géneau de Lamarlière[4]). Die knollig ver-

1) Pharm. Post 1891, 153. 2) The Pharm. Journ. and Transact. 1891, No. 1078, 788 durch Pharm Ztg. 1891, 237. 3) Pharm. Ztg. 1891, 55. 4) Compt. rend. 1891, 1020.

kten Nebenwurzeln von Oenanthe zeigen nach Courchet und rard eine anormale Structur, welche Erscheinung den Ver-ser veranlasste, eine Anzahl derartig gestalteter Umbelliferen-rzeln zu untersuchen. Er fand zunächst eine Reihe von Ueber-ngen von dem anormalen Typus der Oenanthearten zu dem nalen Typus, welcher durch die Haupt- oder Nebenwurzeln erer Arten derselben Familie repräsentirt wird. Es ist be-nt, dass der dünnere Wurzeltheil von Daucus Carota aus ei primären Holzbündeln zusammengesetzt wird, welche mit ei Bastbündeln abwechseln, während bei dem verdickten Theil r Wurzel die primären Holzbündel ihre Gefässe zerstreut in einem chlichen und nicht verholzten Parenchym führen. Jedes dieser u isolirten Gefässe ist von einem Kreis strahlenartig angeordneter renchymatischer Zellen umgeben. Eine gleiche Structur zeigen die urzeln von Apium graveolens L., Angelica silvestris L., Anthriscus lvestris Hoffm. und Chaerophyllum bulbosum L. Bei den Adventiv-urzeln von Oenanthe, Carum verticillatum, Sium latifolium L. id Cicuta virosa L. zeigt jedes Bündel des primären Holzes diese genthümlichkeit. Bei Oenanthe pimpinelloïdes L. sind drei primäre undel vorhanden, welche sich bald in einem Centrum vereinigen, ald weiter von einander entfernt sind. Seitlich und von aussen t jedes dieser Gefässe von einer Lage secundären Cambiums ngeben. Eine solche Anordnung finden wir bei Sium latifolium. uch bis zur inneren Seite kann sich das secundäre Cambium isbreiten: Cicuta virosa. Noch schärfer finden wir die Zer-reuung der Gefässe mit stark entwickeltem secundären Innen-imbium bei Oenanthe Lachenalii, besonders stark aber bei enanthe peucedanifolia L., Oenanthe crocata L. u. Carum verticilla-um. Bei Daucus, Apium etc. producirt das secundäre Cambium ur an den Seitenflächen verholzte Elemente, an den Aussenflächen ntsteht dagegen nicht verholztes Parenchym. Auf einem Quer-chnitt erscheint das secundäre Holz in Folge der breiten Mark-trahlen wie eine dichotome Verzweigung. Die Nebenwurzeln on Cicuta virosa zeigen dieselbe Anordnung, nur zeigt sich das Cambium weniger nach der Seite der Markstrahlen als nach anderen Punkten hin thätig. Diese secundären inneren Bildungen sind weniger reichlich bei Sium latifolium, Oenanthe pimpinelloides, Oenanthe peucedanifolia und Carum verticillatum. Wir finden hier nur einige Gefässe eingebettet in eine kleine Anzahl parenchymatischer Zellen an der Seitenfläche der Gefässe des primären Holzes. Dem secundären Baste entspricht in allen Fällen ein reich entwickeltes Parenchym, selbst wenn das secundäre Holz fast gleich Null ist. In diesem Gewebe wird der grössere Antheil Reservestoffe angehäuft. — Die Anomalie, welche man bei verdickten Seitenwurzeln gewisser Umbelliferen beobachtet ist also mehr scheinbar als in Wirklichkeit vorhanden. Man t bei einer Anzahl von Pflanzen derselben Familie einen ergang von der sogenannten anormalen zu der normalen ıctur der verdickten Wurzel.

[illegible]

[illegible] der *Folia* und [illegible] [illegible][1]) ange- [illegible] [illegible] (einschl. [illegible] [illegible] 1,60, [illegible] Extract aus [illegible] *Zeltsch.* [illegible] 36,46 %. — [illegible] Wasser mit [illegible] gleich- [illegible] besteht aus einem [illegible] Spuren von [illegible] und ausserdem [illegible] geringen Mengen [illegible] Asche, [illegible] in Wasser lös- [illegible] %.

[illegible]

[illegible] Ableitung der [illegible] von *Evonymus ja-* [illegible] auf dem Querbruche [illegible] bestehende Seiden- [illegible] der Evonymusrinde nur [illegible] von *Parameria* [illegible] die Rinde davon ist [illegible] Kautschukfasern. [illegible] Stammpflanze, welche [illegible] Oliver zur Auf- [illegible] und Species. *[illegible] ulmoides Ol.*, [illegible] Früchte eine Ulmacee vermuthen [illegible] Bestimmtheit [illegible], wenn die [illegible] männlichen Blüthen nachgeliefert werden.

[illegible] Der Bast des *„Schleimrüster“* oder *„rothe* [illegible] Baumes besitzt einen [illegible] grossen Schleimgehalt, [illegible] derselbe ohne weitere Zubereitung [illegible] den Eingeborenen [illegible] als Nahrungsmittel genossen [illegible] *Cortex Ulmi fulvae* [illegible] in Nordamerika officinell. Abges[illegible] dem innerlichen [illegible] als einhüllendes Mittel [illegible] der gepulverte Bast [illegible] zu erweichenden Katap[illegible] und kühlenden U[illegible] auf entzündete Stellen A[illegible] (Kataplasma [illegible] [illegible][2].

Umb[illegible]

Vergleichende Structur [illegible] *indifferens*; von Gössen [illegible]

---

[1]) [illegible]
1891. [illegible]
1891. [illegible]

Holmes [1]) ist der Ansicht, dass alle Galbanumsorten aus Persien zu uns kommen, und zwar stammt das Levantegalbanum von Ferula galbaniflua und der Varietät β-Ancheri, während das feste persische Galbanum wahrscheinlich von Ferula Schair Borszcz. und das flüssige von einer der Ferula galbaniflua nahe verwandten Species abstammen soll. Die von Aitchison in Afghanistan aufgefundene Ferula galbaniflua ist nicht identisch mit Ferula galbaniflua Boissier, und weder diese noch Ferula rubicaulis liefern Galbanum.

In einigen Pharmakopöen ist folgende *Reaction des Galbanums* angegeben: Man übergiesst einige Stückchen mit destillirtem Wasser, schüttelt, filtrirt ab und setzt dem Filtrat Ammoniak zu; es entsteht eine bläuliche Fluorescenz. Nach Pharm. Neerlandica wird aber, wie Ed. Schaer [2]) mittheilt, das Galbanum in verdünntem Alkohol gelöst und in dieser Lösung bewirkt Ammoniak eine intensiv blaue Fluorescenz.

Unechtes Galbanum, flüssig wie Honig, mit einem an Fenchel erinnernden Geruche, ist wiederholt an den Markt gebracht worden. Dieselbe stammt muthmaasslich von Ferula Schair Borsz. Auch wurde Gehe & Co. [3]) ein Pöstchen als Galbanum offerirt, dessen Stammpflanze anscheinend Opoidia galbanifera war.

Hydrocotyle americana. In einer Abhandlung von Th. Holm [4]) wird die eigenthümliche vegetative Vermehrung der in Nordamerika an schattigen, feuchten Orten wachsenden Hydrocotyle eingehender besprochen. Die Pflanze sendet sowohl unterirdische, in Knollen endigende, als auch oberirdische, etwa 16 cm lange, mit Laubblättern besetzte Ausläufer aus. Die Entwickelung dieser beiden hängt ab von äusseren Bedingungen. Nach Verfasser sind die Ausläufer nur Stolonen, die nicht in den Boden eindringen konnten und deshalb eine andere Ausbildung annahmen. Die ca. 1 cm langen Knöllchen an den Enden der dünnen, weissen, mit schuppenartigen Niederblättern besetzten Stolonen haben 2 bis 6, in den meisten Fällen 4 Internodien, deren erstes cylindrisch verlängert ist; an ihrer Spitze tragen sie die kegelförmige Knospe. Die Stolonen sterben bis auf die Knollen ab. Bisweilen trägt auch eine Knolle in den Achseln ihrer angedrückten Schuppenblätter noch Tochterstolonen, welche ebenfalls Knöllchen an den Enden tragen.

Ligusticum filicinum. Die früher von Maisch aufgestellte Vermuthung, dass die Hustenwurzel von Colorado von einer Art Ligusticum stamme, ist neuerdings von Ebert bestätigt worden. Der von den Indianern benutzte Name Osha kommt übrigens auch in Neumexiko für eine aromatische Umbelliferenwurzel vor. Dieser wird im Allgemeinen ein starker Mohrrübengeruch zugeschrieben, doch hat H. Haupt, welche sie analysirte, betont,

1) Pharm. Journ. Transact. 1891, No. 1104, 148. 2) durch Pharm. Ztg. 1891, 487. 3) Handelsber. 1891, April, S. 21. 4) Botan. Centralbl. 1891, XLV, 145.

dass ihr Geruch an Liebstöckel erinnere. Ligusticum filicinum riecht aber in Neumexiko nicht; wahrscheinlich handelt es sich um eine Discopleura-Art (D. laciniata)[1].

Pastinaca. Vergiftungen mit tödtlichem Ausgang, welche in den Vereinigten Staaten durch den Genuss von sog. wilden Pastinak hervorgerufen sein sollten, haben Fr. Power[2]) zu entsprechenden Versuchen veranlasst, welche ergaben, dass diese Pflanze vor der cultivirten in keiner Weise durch giftige Principien ausgezeichnet ist. Er hat vielmehr festgestellt, dass alle Vergiftungen auf Verwechselungen mit Cicuta maculata L. und Cicuta virosa L. zurückgeführt werden konnten.

Maisch[3]) kam zu gleichen Ergebnissen. Auf seine Veranlassung hat Glenk eine genaue Beschreibung von *Cicuta maculata* und eine Analyse der Samen veröffentlicht. Nach der Entwicklung der Frucht stirbt der Stamm bis auf den Grund ab. Die Blüthen stehen in Dolden von 2—4 Zoll Durchmesser ohne Involucrum, die Frucht ist etwa $^1/_{12}$ Zoll lang, seitlich comprimirt, an jeder Hälfte finden sich 5 starke Rippen und 6 Oelgänge, von denen 2 an der Oberfläche liegen. Der Stamm ist glatt, hohl, gewöhnlich purpurgestreift, im Schatten grün. Die abwechselnd gestellten Blätter sind zusammengesetzt gefiedert, die einzelnen Blättchen länglich lanzettlich, grobgesägt. Die Blüthenstiele sind hohl, an der Basis scheidig. Die Wurzel besteht aus 2 bis 7 grossen, fleischigen Aesten von 3—4 Zoll Länge und 1 Zoll Dicke; die Wurzelrinde enthält verschiedene mit gelblichem Harzsafte gefüllte Höhlen und riecht und schmeckt stark petersilienartig. Mikroskopisch zeigt die Wurzel eine aus etwa 3 Reihen abgeplatteter Zellen bestehende Korkschicht, eine sehr dicke, aus Parenchymzellen mit grossen Zwischenzellräumen und zahlreichen grossen Harzzellen gebildete Rinde, eine dünne Cambiumzone und ein Mark mit breiten Markstrahlen und ohne Holzfasern, mit einer Schicht grosser Kanäle im Centrum. Der hohle Stiel besteht aus einem Holzcylinder, der von einer dünnen Rindenschicht umschlossen ist. Die Oberhaut der unbehaarten Blätter besteht aus einer Reihe Zellen, die Pallisadenschicht aus mehreren Reihen länglicher Zellen, in dem Parenchym zwischen dieser Schicht und der Unterfläche finden sich unregelmässige Lufträume, an der Unterfläche verschiedene Stomata. Das Sameneiweiss besteht aus einem Parenchym, welches farblose Oeltropfen und durchsichtige sphärische Körner einschliesst; die Vittae sind mit gelblichbraunem ätherischen Oele gefüllt und erstrecken sich durch die ganze Länge der Frucht. Aus der Analyse der Früchte ist das Vorhandensein von 4,8 % ätherischem Oele hervorzuheben, das in Bezug auf Siedepunkt (177°) und

1) Amer. Journ. of Pharm. 1891, 321 durch Pharm. Ztg. 1891, 565.
2) Pharm. Rundschau 1891, IX, 162.
3) Americ. Journ. of Ph. 1891, 328 durch Pharm. Ztg. 1891, 565.

spec. Gew. (0,855) nicht sehr weit von demjenigen des europäischen Wasserschierlings abweicht.

Peucedanum (Ferula) Scorodosma B. und P. Narthex B. Verschiedene Proben Asa foetida des amerikanischen Grosshandels hat Puckner [1]) untersucht. Die beste Sorte „in massis" enthielt 19,45 % Asche, die andere gab 56 % (34 Calciumsulfat, 19 kohlensauren Kalk). Die beste gepulverte Asa foetida aus New-York lieferte 40 % Gips, eine Sorte aus Chicago 47, eine als „gereinigte Waare" qualificirte Sorte 55 % Asche.

Nach dem Deutschen Arzneibuch soll *Asa foetida-Pulver* nicht über 6 % Aetherrückstand liefern. Da ein derartiges Pulver aber nur aus losen Thränen dargestellt werden könnte, eine derartige Waare aber 1891 am Markt fehlte, so vermögen Gehe & Co. [2]) mangels ausreichenden Materials ein solches nicht zu liefern.

Valerianaceae.

Valeriana officinalis L. Ausser dem bereits von Trommsdorff dargestellten Valerianin hat St. Waliszewski [3]) ein zweites Alkaloïd aufgefunden, für welches er den Namen *Chatinin* vorschlägt. Die Darstellung desselben gelang nach folgender Methode. Nach der Entfernung der Baldriansäure und der flüchtigen Substanzen durch Destillation wurde die Wurzel durch Kochen mit Wasser erschöpft, die Abkochung mit Bleiessig entfärbt, das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt und die Flüssigkeit bis zur Extractdicke eingedampft. Das erhaltene Extract wurde mit 90gradigem Alkohol ausgeschüttelt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit destillirtem Wasser aufgenommen, von neuem abgedampft und alsdann mit Alkali und Aether behandelt. Der Aether enthält das Chatinin, welches nach dem Verdunsten desselben zurückbleibt und mit irgend einer Säure ein gut krystallisirbares Salz giebt. Am besten krystallisirt die salzsaure Verbindung. Ein ammoniakalisches Salz, welches dem Alkaloïd hartnäckig anhängt, kann durch Behandeln mit starkem Alkohol entfernt werden, in welchem dasselbe unlöslich ist.

Valeriana officinalis var. angustifolia. Nach den Mittheilungen von Schimmel & Co. ist das ätherische Oel des japanischen Baldrians nicht wesentlich verschieden von demjenigen des europäischen Baldrians. Nach Shimoyama und Hirano [4]) ist auch die Säure in der Wurzel Isovaleriansäure, neben der sich eine Spur optisch activer Valeriansäure (Methyläthylacetsäure) findet.

Zygophyllaceae.

Tribulus. Die Gattung Tribulus kommt in trockenen Gegenden der wärmeren Klimate vor, und zwar T. terrestris L.

---

1) Pharm. Journ. Transact. 1891, 563 durch Pharm. Ztg. 1891, 36, 175.
2) Handelsbericht 1891, April, 9. 3) L'Union pharmac. 1891, 109.
4) Pharm. Journ. and Transact. 1891, No. 1096, 1170.

im Mittelmeergebiet, T. lanuginosus L., durch grössere Blüthen und wollige Behaarung ausgezeichnet, in Belutschistan und Vorderindien. In Indien ist die Pflanze seit sehr langer Zeit in medicinischem Gebrauch; auch im Abendlande ist die Frucht von Tribulusarten in früheren Zeiten arzneilich angewendet worden, ist dann in Vergessenheit gerathen und erst neuerdings wieder von Indien aus empfohlen worden. Die in den Handel gebrachte Frucht besteht aus 5 Theilfrüchtchen, die auf der Aussenseite warzig sind und jede zwei starke Dornen tragen, welche sich mit den Dornen der daneben befindlichen Theilfrucht am äusseren Ende kreuzen. Jede Theilfrucht enthält 3 bis 5 einsamige oder übereinander liegende Fächer mit je einem Samen ohne Nährgewebe. Die Fruchtwand besteht vorwiegend aus sehr stark verdickten Steinzellen. Der hauptsächliche Bestandtheil des Samens ist fettes Oel. Nach Dymock enthalten die Früchte Fett, Harz, einen alkaloïdähnlichen Körper und 14,9 % mineralischer Bestandtheile. Bezüglich der Wirkung werden die Früchte mit Bucco und Fol. Uvae Ursi verglichen. In Indien verwendet man die Droge bei Gonorrhöe, Harnverhaltung und ähnlichen Leiden und in Fällen, wo besonders tonisch-adstringirende Mittel angezeigt sind [1]).

Unter dem Namen *Burra Gookeroo* wurden die Früchte von Tribulus lanuginosus L. nach Europa gebracht und gegen Samenfluss empfohlen. Die sternförmigen, fünftheiligen Früchte von hellgrauer Farbe messen nach Mittheilungen von Töllner und Bergmann [2]) etwa 9—12 mm im Durchmesser und sind ringsum mit 10 scharfen etwa 4 mm langen Dornen besetzt, von welchen sich je 2 benachbarte mit den Spitzen fast berühren. Zahlreiche scharfe Höcker und kleinere Dornen bedecken die ganze äussere Oberfläche der Früchte. Letztere sind geruchlos und besitzen keinen eigenthümlichen Geschmack. — In England kommen die Früchte von Burra Gookeroo als Decoct 1 : 7 (Dosis 4—7 g), als Fluidextract 1 : 1 (Dosis 1—2 g) und als Sirup 1 : 5 (Dosis 2—3 g) zur Anwendung.

Urticaceae.

Boehmeria nivea Hook. et Arn. Ueber die *Ramiefaser, ihre Abstammung und Eigenschaften* berichtete Hassack [3]). Nach seinen Untersuchungen sind Ramie und Chinagras identisch und stammen von Boehmeria nivea (L.) Hook. et Arn., einer in Ostasien und Nordamerika einheimischen Urticacee, welche sich von unserer Urtica durch das Fehlen der Brennhaare unterscheidet. Es ist eine krautartige, perennirende Pflanze von rasiger, in der Cultur buschiger Beschaffenheit, welche aus ihrem kräftigen Wurzelstock mehrere, öfters 15 bis 20, ca. 1 bis 2,5 m hohe kleinfingerdicke Stengel treibt, bei denen man in der Cultur, um lange,

---

1) Chem. Ztg. 1891, XV, 1240. 2) Pharm. Ztg. 1891, 36, 291.
3) Centralorgan für Waarenk. u. Technol. 1891, 10.

schöne Fasern zu erhalten, eine Verästelung und Krümmung zu verhindern streben muss. Als Material zur Gewinnung der reinen spinnbaren Fasern verwendet man die grünen oder getrockneten Stengel oder die Rindenstreifen, die man durch Abschälen der Stengel erhält (Riemen, Strippen, lanières) und endlich den von den äusseren Geweben befreiten Bast: rohes Chinagras. Das letztere ist das beste Material und besteht aus 1 bis 1,5 m langen, dünnen Streifen oder Bändchen von gelblich-grauer bis graugrüner Farbe. — Der Querschnitt durch die Rinde zeigt folgende Gewebepartieen: 1. Epidermis aus kleinen, rechteckig zusammengedrückten Zellen, deren Wände und Inhalt braun gefärbt sind. 2. Weitzelliges, 2- bis 3schichtiges Parenchym mit gelben Zellwänden. 3. Mehrschichtiges, stark zusammengepresstes Kollenchym mit verdickten, weiss erscheinenden Wänden. 4. Der Bast aus kleinzelligem, zartwandigem Parenchym bestehend, welches Krystalldrusen von oxalsaurem Kalk enthält. In dasselbe eingebettet liegen die Bastfasern, selten einzeln, meist zu 2 bis 5 miteinander vereinigt. — Der nach Europa gebrachte Rohbast besteht fast nur aus Bastfasern und Parenchym. Die Fasern besitzen bandförmige Beschaffenheit und ein spaltenförmiges Lumen. Die Schichtung der Wandung tritt bei Behandlung mit verdünnter Kalilauge deutlich hervor. An manchen Stellen kann man die Umdrehung der Faser von der plattliegenden zur aufrechten Stellung sehr deutlich erkennen. (Charakteristisch für Ramie.) Die Wandung besteht aus reiner Cellulose ohne jede Spur von Verholzung. Die gereinigten Fasern sind 40 bis 58 cm lang, 48 bis 60 mm breit, sie sind also 8400 Mal so lang als breit; die des Flachses nur 1200, des Hanfes 1000, Jute 90, Baumwollenhaare 1000 bis 2500 Mal so lang als breit. Im gekämmten Zustande zeigen Ramiefasern rein weisse bis gelblich-weisse Farbe und einen prächtigen, seidenartigen Glanz. — Von anderen Gespinstfasern lassen sich die Ramiefasern leicht durch die auffallende Länge, die Gradheit, eine gewisse Steifheit und den Glanz, welcher häufig an den von Mohair erinnert, leicht unterscheiden. Mikroskopisch gelingt die Erkennung sehr leicht durch die bedeutende Breite: ca. 40 bis 60 mm. (Flachs 15 bis 17, Hanf 16 bis 30, Jute 20 bis 25, Baumwolle 14 bis 24, Seide 9 bis 29, Schafwolle 12 bis 40 mm.) Das breite Lumen bei flach liegenden Fasern, die öfters in die aufrechte Stellung gedreht erscheinen und dann ein enges, spaltenförmiges Lumen zeigen, auch die Auffaserung der abgebrochenen Enden bilden charakteristische Merkmale. Die Zerreissfestigkeit des Ramiegarnes zu russischem Hanf verhält sich wie 280 : 160.

In seinen Studien über die *Urticineen der Flora Brasiliens* bespricht Th. Peckolt [1]) zunächst die Gattungen Urostigma und Pharmacosycea aus der Abtheilung der Ficeae. *Urostigma*

---

1) Pharm. Rundschau 1891, IX, 165, 219, 288; auch Pharm. Ztg. 1891, 1892, 117.

* Strychnaceae.

Einen Beitrag zur Anatomie des Stammes von Strychnos Ignatii Berg. lieferten Gerock u. Bronnert[1]). Das von de Bary u. Hérail nur unvollkommen erklärte Zustandekommen der im Holzkörper des Stammes und der Wurzel aller Strychnos-Arten vorkommenden Bastinseln wird von den Verf. an der Hand zweier Abbildungen, von denen die eine den Querschnitt, die andere den Längsschnitt mit sämmtlich darin vorkommenden Elementen darstellt, folgendermaassen erläutert. Das Holz erscheint zur Zeit der regsten Thätigkeit des Cambiums an seiner Peripherie an verschiedenen Stellen wellenförmig ausgebuchtet, und in den dadurch entstandenen Rinnen findet sich der ganze vorhandene Bast gesammelt. Das Cambium hat an einzelnen Stellen der Peripherie wenig oder gar kein Holz abgeschieden, dagegen eine um so grössere Menge von Bastelementen. Indessen ist aber an den anderen Partien des Cambiums in normaler Weise viel Holz entstanden, das die Bastgruppe seitlich einschliesst. Zwischen dieser und dem Holze liegt, letzterem fest angedrückt, das Cambium. Tritt schliesslich eine vollständige Umwallung der Bastpartie durch das Holz ein, so schliesst auch das Cambium zusammen, und die Insel ist fertig. Die Unterbrechung, welche der Cambiumring dadurch erlitten hat, wird durch Neubildung wieder ausgefüllt, und es wird nur nach innen viel Holz, nach aussen aber sehr wenig Bast entwickelt. Das die Insel umschliessende Cambium stellt an seiner, der Stammperipherie zugekehrten Partie seine Thätigkeit ein, und nur der dem Stamminnern zugekehrte Theil bildet einige neue Siebelemente, welche durch das Absterben älterer Zellen Raum finden. In jüngeren Inseln ist eine gewisse radiale Anordnung der nach innen zu gelegenen Elemente nachzuweisen, wodurch über die Lage des noch functionirenden Cambiums Aufschluss gegeben wird. Das Holz der Strychnos-Arten enthält ferner grosse Gefässe, kleinzellige Holzfasern und wird von nicht sehr scharf differenzirten Markstrahlen durchsetzt. Die älteren Bastfasern erscheinen auf dem Querschnitt als ein undeutliches Gewirr von an einander gepressten Membranen, in dem in der Regel eine reichliche Ausscheidung von Calciumoxalat in sehr kleinen Krystallen stattgefunden hat. Die Siebröhren des lebensfähigen Bastes sind als Gitterzellen gebaut. Ihre Enden sind schief zugespitzt und mit schiefen Siebapparaten versehen. Die Wand der Siebröhren ist in den meisten Fällen durch abgerundet viereckige, in Reihen übereinander stehende Siebplatten gefeldert. — Dieselben Verhältnisse finden sich in der Wurzel wieder. Die Rinde zeigt den typischen Bau der Strychnosrinden mit dem für die Loganiaceen eigenthümlichen Sklerenchymmantel. Besondere Unterschiede in dem anatomischen Bau der bisher untersuchten Strychnosarten existiren nicht, es ist nur hervorzuheben, dass

1) Arch. d. Pharmacie 1891, 565.

das Gefässsystem der kletternden Str. Ignatii sehr stark ausgebildet ist und aus sehr grosslumigen Elementen besteht. Desgleichen sind die Bastinseln im Verhältniss zu Str. nux vomica sehr zahlreich und gross, und die Siebröhren äusserst zahlreich, was von Str. Ignatii nicht behauptet werden kann.

Styraceae.

Styrax Benzoïn Dryand. Während sonst die *Siambenzoë* in festen Stücken in den Handel kam, erscheint sie jetzt häufiger in mehr oder weniger weichem Zustande in grösseren Behältern, welche das Festwerden des Harzes erst nach dem Oeffnen gestatten. Bezüglich des Handelsweges erfahren wir, dass die Siambenzoë an der Grenze von Tonquin, östlich von Luang-Probang gesammelt und von den Eingeborenen, den Khas, von chinesischen Händlern eingetauscht wird, welche sie nach Nang-Kai bringen. Von dort gelangt sie nach Korat, um auf dem Wasserwege des Saraboori und des Nunam nach Bangkok befördert zu werden. 1887 wurden 37,200 kg, 1888 31,300 kg exportirt [1]).

Ueber *Benzoëarten,* welche das Museum der pharmaceutischen Gesellschaft in London aus Niederländisch-Ostindien durch Vermittlung von Treub erhielt, berichtete Holmes [2]). Derselbe erörtert die Frage, ob *Palembang- und Penang-Benzoë* denselben Ursprung haben. Treub verneint dieselbe, es scheint aber, als ob der frappante Storaxgeruch der Penang-Benzoë auf eine andere Pflanze als *Styrax Benzoïn* hinweise, vielleicht auf *Storax subdenticulata Miq.*, die in Westsumatra vorkommt. Der geringe Unterschied, welcher sich zwischen der von Treub gesandten Palembang-Benzoë und derjenigen des Londoner Marktes zeigt, dürfte sich durch das Alter erklären. Sicher stammt die vanilleartig riechende Siambenzoë von einer besonderen Art Styrax ab, die sich von Styrax Benzoïn durch eine verschiedene Form der Blätter und des Ovariums unterscheidet.

Thymelaeaceae.

Wickstroemia canescens. Der als *Usegopapier* in den Handel kommende Stoff wird aus dem Baste dieser japanischen Pflanze präparirt. Das Papier ist ausserordentlich leicht, dünn, faltbar und widerstandsfähig. A. Hoffmann [3]) empfiehlt es dieser Eigenschaften wegen an Stelle von Pulveroblaten zu verwenden.

Tiliaceae.

Ueber das *fette Oel der Lindensamen* siehe Aether organischer Säuren (Fette).

---

1) The Pharm. Era 1891, 76.
2) Pharm. Journ. Transact. 1891, 518 durch Pharm. Ztg. 1891, 126.
3) Americ. Drugg. 1891, Vol. XX, 89.

10 Jahren Früchte liefert, welche anfangs nur die Grösse einer Apfelsine, später eines Kindskopfes erreichen. Man nimmt die Früchte vom Baume, wenn sie vollständig entwickelt, aber noch gesättigt grün und hart sind. In diesem Zustande enthalten sie 4,88 % Stärkemehl und Saccharose, die beim Reifen auf Strohunterlage fast ganz in Glykose übergehen. Die unreifen Früchte enthalten 3,7 % Kautschuk. Stärkemehl tritt erst in ihnen auf, wenn sie mehr als Apfelsinengrösse haben, etwa einen Monat vor der vollständigen Entwickelung. Sie enthalten ein in der Art des Papaïns wirkendes Ferment *(Artocarp-Papayotin)*, das ein weissgraues, in Wasser leicht lösliches Pulver bildet. Caseïn wird dadurch leichter als Eiweiss gelöst. Wie beim Papayotin der Carica Papaya, ist das aus dem Blattsafte, dem unreifen Fruchtsafte und Stammsafte dargestellte Ferment langsamer wirksam als das aus dem Milchsaft dargestellte. Der Milchsaft ist in den apfelsinengrossen Früchten am reichlichsten, lässt sich aber aus den abgefallenen Früchten nicht in zureichenden Mengen isoliren, da er sehr rasch eindickt, während man aus Einschnitten in die unreifen Früchte aus 20 Stück in kurzer Zeit 100 g sammeln kann. In der Kälte löst Artocarp-Papayotin Eiweiss nicht, wohl aber bei 50° C. Neben diesem durch Alkohol fällbaren Fermente hat Peckolt noch einen krystallinischen, in Alkohol löslichen Körper aufgefunden und als Artocarpin bezeichnet. Von diesem enthalten 100 g der weissen Fruchtmilch 9,1 %, vom Artocarp-Papayotin 3,52. Für Brasilien ist der Brotbaum nicht von gleicher Bedeutung wie für die Inseln des ostindischen Archipelagus; die wohlschmeckende Frucht dient mehr als Ersatz der Kartoffel und als Nachtisch. Man gebraucht eine Abkochung der Blätter innerlich gegen Diarrhöe und äusserlich zu Bädern bei Rheumatismus, Paralyse und Oedem. Ein wässeriges Macerat der michhaltigen Wurzelrinde ist in Gaben von einem Esslöffel und mehr Volksmittel gegen Eingeweidewürmer. — Das Fruchtfleisch von *A. integrifolia L. fil.*, über welche Pflanze Peckolt ebenfalls eine Beschreibung unter Beifügung von Analysen veröffentlicht, kann weder im Geschmack noch an Nährwerth mit der Brodfrucht concurriren. — Von der Gattung Pourouma, die vorwaltend im Staate Amazonas sich findet, sind mehrere Arten durch ihre süsssäuerlichen Früchte und die aus diesen dargestellten weinartigen Getränke und Limonaden von Interesse für die Diätetik der Indianer. Die wohlschmeckendsten sind *Pourouma acuminata Mart.* und *P. cecropiaefolia Mart.* Medizinisches Interesse hat nur die in den Nordstaaten von Bahia bis Para einheimische, dort Inharé benannte *P. mollis Trev.*, insofern die Wurzelrinde dieses Baumes als ein Dekokt gegen Dysenterie benutzt wird. — Unter den Cecropiaarten zeichnet sich durch verbreitete medicinische Anwendung die nur im Norden Brasiliens (Para, Amazonas) wachsende *C. surinamensis Miq.* aus, ein Baum mit langgestielten, zehnlappigen Blättern von mehr als 30 cm im Durchmesser, die oberseits dunkelgrün, mit kurzen hinfälligen Haaren,

unterseits an den Rippen kurz behaart und übrigens weissflaumig sind. Man benutzt die gestossenen Blattknospen als Heilpflaster bei frischen Schnittwunden und Verbrennungen, ein Dekokt derselben (1:12) bei Bronchialkatarrh und den ausgepressten Saft bei Diabetes und profuser Menstruation. In analoger Weise dienen auch die Blattknospen von *C. carbonaria Mart.* und *C. palmata Willd.* Die in Brasilien verbreitete Cecropiart ist *C. adenopus Mart.* In den frischen Fruchtständen fand Peckolt 1,1 % einer sehr festen, fahlgelben Wachsart, die sehr viel Aehnlichkeit mit Carnaubawachs hat, und 1,2 mattgrünes fettes Oel, 0,33 Harzsäure und 0,44 Gerbsäure. In den Gebirgsgegenden wird die Gattung Cecropia durch den „Riesenkandelaber des Pflanzenreiches", einen „Urwaldriesen" mit 6—10lappigen, auf beiden Seiten sehr dicht weissfilzigen Blättern und mit fingerdicken, ebenso filzigen weiblichen Scheinähren, *C. hololeuca Miq.*, vertreten. Das Mark der jungen Stämme wird mit dem ausgepressten Saft der Blattknospen zu einer Masse angestossen, die man zu Umschlägen bei Krebsgeschwüren benutzt, und der ausgepresste Saft gilt als Specificum bei Blutspeien, auch mit Zuckerbranntwein innerlich bei Schlangenbiss. Ein Sirup aus dem Dekokte der Wurzelrinde gilt als hustenlinderndes Mittel bei Lungenphthisis, die Stammrinde als Tonicum und schwaches Adstringens. Letztere enthält 0,035 % Gallussäure, die in der Rinde von Cecropia adenopus fehlt, und äusserst wenig Gerbsäure, daneben 0,09 % eines krystallinischen, bitter schmeckenden, nicht in Petroleumbenzin, wenig in kaltem Wasser, leicht in Aether, Chloroform, Benzin und Alkohol löslichen und mit verschiedenen Alkaloïdreagentien Niederschläge gebenden basischen Stoffes, dem Peckolt den Namen *Cecropin* gab. Die mit Ammoniak versetzte wässerige Lösung fluorescirt blau.

Aus der Gattung *Maclura* ist die bekannteste Art *M. tinctoria Don.* (neuerdings Chlorophora tinctoria Hand., früher Morus tinctoria L.), von der das bekannte brasilianische Gelbholz (Fustik) stammt. Die im Gelbholze vorhandenen eigenthümlichen Stoffe Morin und Moringerbsäure (Maclurin) finden sich auch in anderen Arten der Gattung Maclura, von denen *M. affinis Miq.* in Bahia, Espirito santo, Minas und Pernambuco viel zum Färben benutzt wird (besonders mit Eisensulfat zum Schwarzfärben von Baumwollzeugen), jedoch keinen Exportartikel bildet. Neben Morin und Maclurin fand Peckolt darin drei Weichharze. Ein mehr orangegelbes, dunkleres Holz besitzt *M. xanthoxylon*, eine strauchige Art, deren Holz im Handel als Orangeholz vorkommt und höher als Gelbholz bezahlt wird. *M. brasiliensis Endl.*, der in den östlichen Staaten, besonders in Espirito Santo und Rio de Janeiro vorkommende sog. gelbe Dornstrauch liefert ebenfalls gelbes Farbholz, das aber selten exportirt wird.

Ausschliesslich medicinische Bedeutung besitzen die verschiedenen brasilianischen *Dorstenien*, die meist die Bezeichnung Contra yerva führen und sämmtlich im Rufe eines Antidotes bei

Verletzung durch Schlangenbiss odor giftige Pfeile stehen, wo man sie gleichzeitig äusserlich und innerlich anwendet. Die früher nach Europa als Contrajervawurzel gelangte Wurzel stammt nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, von *D. Contrajerva Hard.*, sondern von *D. brasiliensis Lam.* und *D. opifera Mart.* Dorstenia brasiliensis wächst in den Staaten Alagoas, Bahia, Minos, Espirito Santo, Pernambuco und S. Paulo und ist eine perennirende Pflanze mit ovalem, etwa 3 cm langem und 8 bis 12 mm dickem, röthlich braunem, innen gelbröthlichem Rhizom. Die Blätter sind herzförmig oval, feingekerbt oder ganzrandig, oberseits scharf, unterseits auf den Nerven rauh behaart, die Blüthenstiele doppelt so lang wie die Blattstiele, die Fruchtböden kreisförmig, im Centrum schildstielig, horizontal, ganzrandig. Dorstenia opifera, die in den Staaten Alagoas, Ceára, Minas, Sergipe, Piauhy und Matto grosso wächst, hat eine knollig kuchen- oder rübenförmige Wurzel, länglich eirunde, gezähnte, am Rande fast krause, an der Basis tiefherzförmige Blätter und flaumige, schwach kurzhaarige Blattstiele; die Fruchtböden sind oberseits flach, unterseits gewölbt krugförmig, am Rande gezähnt. Der Wurzel werden stark harn- und schweisstreibende Wirkungen zugeschrieben, und ausser zur antidotarischen Verwendung kommt sie auch in Pulvern zu 0,5 mehrmals täglich bei Dysenterie in Anwendung. Viel häufiger als die eigentliche Radix Contrajervae wird jedoch in Brasilien von den Aerzten die Wurzel von *D. multiformis Miq.* benutzt, besonders im Infus oder als Tinctur. Sie steht bei Atonie des Magens, chronischer Diarrhöe, Wechselfieber und Typhus im Ruf. Die Blüthenstiele sind bei dieser Art kürzer als die Blattstiele und haben an der Basis zweigablige Fruchtböden, die Form der Blätter variirt sehr; die Wurzeln bestehen aus mehrköpfigen, länglich knollenförmigen Gebilden von 5—8 cm Länge und 2—3 cm Durchmesser, die unten mit langen, fadenförmigen, hellbraunen Fasern besetzt sind; die Farbe des Durchschnittes ist röthlich gelb, der Geruch stark aromatisch, ihr Geschmack bitter aromatisch. Sie enthalten ein gelbliches, ätherisches Oel, wovon 10 kg 1 g liefern, einen Bitterstoff, fettes Oel und Stärkemehl. Sehr aromatisch sind auch die Wurzeln von *D. bahiensis Klotsch, D. bryonifolia Mart.* und *D. arifolia Lam. var. pinnatifida Miq.*, die in gleicher Weise benutzt werden. Eine genaue chemische und pharmakodynamische Prüfung wären die Dorstenien wohl werth. Grosse Dosen wirken emetisch.

C. Arzneischatz des Thierreichs.

Zur *Aufbewahrung der Blutegel* empfiehlt A. Peltz[1]) ein glasirtes Thongefäss mit umgebogenem Rand, 40 cm hoch und

1) Pharm. Ztg. 1891. 36, 465, Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1891, 402.

30 cm Durchmesser, an der Seite, etwa 5 cm über dem Boden, eine mit Kork zu verschliessende Oeffnung zum Ablassen des Wassers. In das Gefäss wird gut ausgewaschener Torf und soviel Flusswasser gebracht, dass derselbe nur oben bedeckt ist; das Gefäss wird mit Leinwand überbunden, an einen ammoniakfreien Ort von 20° C. gestellt und je nach der Jahreszeit 1—2 mal monatlich mit frischem Wasser versehen, dabei der Torf tüchtig abgespült. Um den Hungertyphus, auch Gelbsucht genannt, zu umgehen, soll man die Egel halbjährlich einmal mit Fröschen versorgen, deren kaltes Blut ihnen besonders zuträglich ist.

Mikolajczak[1]) hat alle möglichen Methoden der Aufbewahrung versucht und keine ihren Zweck erfüllend gefunden. Grosse ausgewachsene Blutegel (3—5 g) hielten sich am besten und längsten und sollten allein zur Verwendung gelangen (das Arzneibuch lässt solche von 1—5 g zu); die kleineren gehen früher zu Grunde und sind nicht so leistungsfähig.

Cantharides. In New-York sollen neuerdings *Mexikanische Canthariden* eingeführt worden sein, die, obgleich sehr unscheinbar, die chinesischen an Wirksamkeit übertreffen und dabei wesentlich billiger zu beschaffen sein sollen[2]).

Eine neue, bisher noch nicht im Handel gewesene *japanische Cantharidenart,* welche auch unter den 45 Arten des Hartwich-Fischer'schen Kommentars noch nicht erwähnt ist, wurde der Helfenberger Fabrik, wie E. Bosetti[3]) mittheilte, zum Kauf angeboten. Diese Canthariden sind kleiner als die officinellen und haben schwarze Flügeldecken mit zarten, braunen Längsstreifen, einen röthlichen, verhältnissmässig grossen Kopf und zeigen schwächeren Geruch. Im Dresdener zoologischen Museum ist das Individuum als Epicanta Gorrhami bestimmt worden.

Ueber *Verfälschungen des Moschus und deren Nachweis* berichtete A. M. Semenow[4]). Derselbe kommt zu dem Schluss, dass sich allein auf chemischem Wege eine Feststellung der Qualität bezw. Echtheit des Moschus nicht ermöglichen lässt, wohl aber ist man im Stande, mit Hülfe des Mikroskopes den verfälschten Moschus sofort zu erkennen. Zwei von dem Verfasser mitgetheilte Fälle weisen von neuem darauf hin, dass man es nicht unterlassen sollte, selbst den als echt garantirten Moschus der mikroskopischen Prüfung zu unterwerfen. Die Stoffe, welche zur Verfälschung des Moschus angewendet werden, lassen sich in zwei Gruppen eintheilen: 1. Substanzen, welche zur Erhöhung des Gewichtes beigemengt werden: Blei, Zinnober, Lehm, Glas, Sand, Asphalt, Stärke etc. In allen diesen Fällen ist das Uebel ein verhältnissmässig geringeres, indem wir es in der Mehrzahl der Fälle mit echtem (Tonkinschen) Moschus zu thun haben, der durch Beimengung von indifferenten Substanzen bis zum gewissen

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 502. 2) Handelsber. von Gehe & Co., 1891, Sept. S. 9. 3) durch Pharm. Ztg. 1891, 163. 4) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1891, XXX, 433, 449, 465.

Grade entwerthet ist. 2. Zur anderen Kategorie gehören nur Fälle, in denen wir uns nicht mehr Mischungen von Moschus mit anderen Substanzen, sondern nur diese letzteren, parfümiert mit Moschus, vorzustellen haben. Dieselben kommen weit seltener vor, da sie einen grossen Aufwand von Kunstfertigkeit beanspruchen. So fand Tichomirow, dass ein „echter" Moschus einer bedeutenden Drogenfirma fast ganz aus den künstlich präparirten Samenlappen einer Leguminose bestand. — Der von dem Verfasser untersuchte Moschus bestand aus eckigen, harten und spröden Kügelchen von Hanf- bis Kaffeesamengrösse mit rauher Oberfläche, die einen weissen Anflug besassen. Unter dem Mikroskope erwies sich der letztere als ein Hyphengeflecht des gewöhnlichen Schimmels, in reichlicher Menge die Sporen dieses Pilzes enthaltend. Die Hyphen durchwuchern in grosser Menge die Moschussubstanz. In letzterer waren zu beobachten die zerfallenen Zellen des Grundgewebes, befreit von ihrem Inhalt, meist farblos oder schwach imprägnirt mit einem leicht auswaschbaren, braunen Pigment. In einzelnen Zellen war feinkörnige Stärke enthalten. Allem Anscheine nach war das zum Verfälschen benutzte Material vorher einer höheren Temperatur unterworfen worden. Das Vorhandensein von parenchymatischen Zellen, Spiralgefässen etc. erinnerte an den anatomischen Bau der Cichorienwurzel. Wirkliche Moschussubstanz war nur in geringer Beimengung vorhanden. — Eine zweite Moschusprobe erwies sich dem Aeusseren nach als vollkommen identisch mit echtem Moschus, nur die Farbe war etwas heller und der Geruch weniger intensiv. Die weitere Untersuchung ergab jedoch, dass zur Verfälschung nicht unerhebliche Mengen Glaspulver, Bohnenmehl, Cholesterin und ein Gewebe unbestimmten Ursprungs verwendet worden waren, welche Beimengungen unschwer durch das Mikroskop festgestellt werden konnten. Ein unverfälschter Moschus besitzt ungefähr folgendes mikroskopische Bild. Die amorphe Masse des Moschussubstrates ist in dünnen Schichten von hellgelber Farbe, an Stellen starker Anhäufung braungelb bis braunroth; bisweilen kommen diese Massen in Klumpen oder sackartigen Anhäufungen vor, die an Zellsäcke, gefüllt mit braunem Inhalt, erinnern. Weiter beobachtet man Fragmente des Bindegewebes, entweder ganz isolirt oder bedeckt, maskirte Gewebe von einer dicken Schicht Moschussubstanz. Auf das ganze Gesichtsfeld vertheilt sind Oeltropfen, seltener krystallinische Bildungen der im Moschus enthaltenen Salze, Muskelfasern, Haare etc. Es stimmen indessen alle Forscher, welche Gelegenheit hatten, viele Moschusbeutel zu untersuchen, darin überein, dass gänzlich unversehrte Beutel bisher im Handel nicht angetroffen worden sind.

Verfälschten Moschus zu untersuchen hat auch Th. Wimmel[1]) Gelegenheit gehabt. Die in einem Original-Gefäss befindliche, als

1) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 154.

„15 oz. Thibet Muste, Pure Grains" bezeichnete Waare bestand aus theilweise linsengrossen, theilweise kleineren Klümpchen, welche in dem übrigen, mehr einem feuchten Pulver gleichenden Theile des Moschus vertheilt waren; ausserdem fanden sich zahlreiche steife, weisse, bis zu 2 cm lange Haare. Unter dem Mikroskop zeigten die Klümpchen, namentlich beim Befeuchten mit Terpenthinöl, das bekannte schollenartige Gefüge des Moschus, wobei Stärkekörnchen hier und da erkannt wurden. Der pulverige Antheil des Moschus bestand dagegen zum grossen Theile aus Stärkekörnchen, theils frei, theils in grösserer Anzahl eingeschlossen in eine zarte durchsichtige Hülle; daneben fand sich pflanzliches Zellgewebe. Beim Austrocknen im Wasserbade verlor der Moschus 51 % an Gewicht; beim Verbrennen blieben nicht mehr als 2,5 % einer grauen Asche. Nach Wimmel's Schätzung enthielt der Moschus in 100 Th. mindestens 25 Th. pflanzliche Beimengungen, hauptsächlich Stärkemehl, und war überdies mit Wasser beschwert. Verf. hat in anderen Proben Moschus in vesicis von 6 bis 35 % Feuchtigkeit gefunden; der Inhalt eines frisch geöffneten Beutels verlor beim Trocknen 28 %. Der Aschengehalt soll nach dem deutschen Arzneibuch nicht über 8 % betragen. Mit Recht bemerkt Vulpius gelegentlich, dass es zweifelhaft sei, ob dieser Procentsatz auf feuchte oder getrocknete Waare sich beziehe. Wimmel glaubt das erstere annehmen zu müssen. Derselbe erhielt Aschenmengen von 5 bis höchstens 8 % von der feuchten Waare, muss indess zugeben, dass es bei dem schwankenden Wassergehalt richtiger wäre, den Gehalt an Mineralstoffen aus dem getrockneten Moschus zu berechnen.

Ueber *künstlichen Moschus* siehe Aromatische Verbindungen.

Dass Paris sich neuerdings wieder an dem Einkaufe von *Moschus* in China stark betheiligt, bestätigen die Gehe & Co.[1]) bekannt gewordenen Erfahrungen der Parfümeure, dass das Kunstproduct, an dessen Erscheinen am offenen Markte sich 1890 so grosse Erwartungen knüpften, für diese Branche unbrauchbar ist. Aber auch für die Seifenfabrikation, für welche es noch am geeignetsten erschien, ist es werthlos, weil der Geruch nicht haltbar ist, sondern binnen Kurzem verschwindet. Die Fabrikanten sollen zwar eine Verbesserung des Productes anstreben; allein nach Dafürhalten von Gehe & Co. wird auch eine grössere Reinheit desselben keine besseren Resultate liefern, weil die Unbrauchbarkeit nicht in der geringeren Reinheit, sondern in der Zusammensetzung des Körpers selbst begründet ist. — Verschiedene Fachblätter brachten vor einiger Zeit Notizen über Merkmale, an denen man ersehen könne, ob *künstlicher oder natürlicher Moschus* zur Verwendung gekommen sei. Nicht, wie darin angegeben, Chininum sulfuricum hebt den Geruch von künstlichem Moschus auf, sondern Chininum hydrochloricum wirkt in dieser Eigenschaft bei natür-

[1]) Handelsber. 1891, April S. 26, Sept. S. 18.

lichem Moschus, und ebenso wirken nicht ätherisches Bittermandelöl und andere Körper mit Blausäuregehalt in gleicher Weise auf diesen, sondern auf den künstlichen Moschus. — Das unter dem Namen *„Tonquinol“* im Handel erschienene Product, welches alle die dem bisherigen künstlichen Moschus fehlenden Eigenschaften besitzen soll, wird ebensowenig Ersatz für natürlichen Moschus bieten, da nach den bisherigen Erfahrungen alle nitrirten Producte sich dazu nicht eignen.

Ueber *animalischen und vegetabilischen Moschus* von L. Simmonds[1]). Der Moschusgeruch ist in diesen beiden Naturreichen weit verbreitet. Von Pflanzen sind bekannt: Mimulus moschatus (Frankreich, Scrophularineen) Moscharia pinnatifida, eine wild wachsende Composite Chiles und Arten von Moschosma. Die Rinde von Atherosperma moschatum Lab., alle Theile von Guarea grandiflora De C., sowie Adoxa moschatellina L. und Malva moschata L. besitzen einen Moschusgeruch. Der Moschussamen des Handels von Hibiscus Abelmoschus L., von den Hindus „Kala Kustooree“, von den Arabern „Nubbel moosk“ genannt, besitzen einen Geruch zwischen Moschus und Ambra. Die jamaikanischen Moschushölzer stammen von Moschoxylon Swartzii Juss. und von Trichilia odorata Andr., während dasjenige von Tasmania und Neu-Südwales Olearia argophylla zur Stammpflanze hat. Die Wurzeln einiger Umbelliferen, namentlich diejenige von Ferula Sumbul, welche im Handel unter dem Namen Sumbul vorkommt und medicinisch als Stimulans und Antispasmodicum Anwendung findet, wird in der Parfümerie an Stelle des theuren Moschus angewendet. — Im Thierreich besitzten ausser dem Moschusthier, allerdings in geringerem Grade, noch den Moschusgeruch: Der Moschusochse, Ovibos moschatus, die Moschusratte, Sorex murinus seu indicus, der Alligator, das Krokodil, die Moschusente und einige anderen Vögel und Insekten. Der Moschus wird indessen nicht wie bei dem Moschusthier in besonderen Drüsen secernirt, sondern der Träger des Geruches findet sich in allen Theilen des Thieres. — Von dem Moschus par excellence berichtet der Verfasser, dass wohl die Chinesen denselben zuerst in Anwendung gebracht haben. Die Ausfuhr des Moschus (che-hiang) aus China betrug 1888 27½ piculs = 133⅓ lbs., während der Export aus Indien jährlich 2- bis 3000 Unzen beträgt. Die hauptsächlichste Niederlage des Moschushandels in China ist die Stadt Ta-tsien-pe in der Provinz Sze-chuen. Von dort gelangt derselbe über Shanghai nach London, wo besondere Räume hergerichtet sind, in denen der Moschus untersucht und sortiert wird. Der britische Import beträgt jährlich 10- bis 17,000 Unzen und wird mit 110 bis 117 Shillings per Unze bezahlt.

Ueber die *Schwammfischerei und den Schwammhandel auf den Bahamainseln*[2]). Es werden folgende Handelssorten unter-

1) Bullet. of Pharm. 1891, V. 5, 203. 2) Pharm. Record. 1891, Vol. XII, No. 12, 177.

schieden: Boat, grass, glove, hard head, reef, velvet sheep's wool (die werthvollste) und yellow. Die Jahresernte beträgt 900000 Pounds im Werthe von 306896 Dollars. Für den Export werden die Schwämme in Kalkmilch gelegt, gewaschen und getrocknet. Alsdann werden sie nach ihrer Grösse und ihrem Werthe sortirt und in Ballen von 20 bis 150 Pounds geschnürt.

Hyperoodon Butzkopf Thomps. Ueber *Oleum Physeteris,* welches im Norden vielfach zur Darstellung des gegen Brandschäden benutzten Kalkliniments Verwendung findet, macht Thedenius[1]) einige Mittheilungen. Der Name Oleum Physeteris sollte übrigens vermieden werden, da es sich nicht um eine Gattung der Pottwale handelt, sondern um den Entenwal, Hyperoodon Butzkopf Thomps. (H. diodon Lacépède). Falsch ist auch die Bezeichnung Oleum Globicephali, denn Globicephalus globiceps ist der Grindwal oder Schwarzwal. Als bekannteste ist die Benennung Dögling für den Entenwal und als Döglingthran das Fett zuerst in den Handel gekommen. Mit dem ursprünglichen Döglingthran des Handels ist das heute benutzte Oleum Hyperoodontis insofern nicht identisch, als durch ein Reinigungsverfahren von Sell in Christiania der übliche Geruch vollständig entfernt ist und das Product jetzt im Aeusseren dem feinsten Medicinalthran gleichkommt. Das flüssige Entenwalfett setzt Spermacet. ab; es löst sich in $2^1/_2$ Th. siedendem Alkohol, nach Entfernung des Spermacet. in 1 Th. Nur $^3/_5$ des Thranes ist verseifbar. Mit Cera japonica (1 : 5) giebt er eine gute Salbengrundlage.

Gadus Morrhua. Ueber die *Leberthran-Gewinnung in Neufundland* machte Riche[2]) einige Angaben. — Der Aufsatz enthält auch Mittheilungen von Monrad Krohn über die Kabliaufischerei in Norwegen während des Jahres 1889. Danach betrug die Ausfuhr von Bergen in Barils von 116 Litern an:

	1888	1889
weissem Medicinalthran .	6,740	6,100
hellgelbem „ .	15,800	18,400
gelbem Thran	11,000	11,700
blankbraunem Thran . .	9,600	10,000
braunem Gerberthran . .	31,000	37,000

Chinesisches Insektenwachs. Bisher war bekannt, dass eine Coccusart dieses Wachs auf den Zweigen von *Fraxinus chinensis* secerniert, neuerdings hat jedoch Hosie[3]) berichtet, dass diese Insekten im Chien-chang-Thal auf *Ligustrum lucidum* leben.

1) durch Pharm. Ztg. 1891, 448.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1891, II, 385 durch Pharm. Ztg. 1891, 811.
3) The Chem. and Drugg. 1891, 428; s. auch Repert. der Pharm. 1891, 70.

II. Pharmaceutische Chemie.

A. Allgemeiner Theil.

Einige den Inhalt des Arzneibuches betreffende Notizen von E. Utescher[1]).

Kritische Bemerkungen zum Deutschen Arzneibuche (III. Ausgabe) von E. Utescher[2]). (Siehe auch Jahresb. 1890, 504.)

Das neue Arzneibuch und die Kritik[3]).

Die vierte Ausgabe der Russischen Pharmakopoe fand eine Besprechung in Pharm. Ztg. 1891, 36, 769.

Dokumente zur Geschichte der Pharmacie von B. Seybold[4]).

Neue Vorschläge zur Herbeiführung übereinstimmender Zusammensetzung und Beschaffenheit allgemein gebräuchlicher Arzneimittel von B. Hirsch und H. Thoms[5]).

Bestimmung der Grenze der Reinheit in chemischen Präparaten der Pharmakopöe von Ch. O. Curtman[6]).

Zur Etymologie der volksthümlichen Arzneimittelnamen von J. Holfert[7]).

Notiz zur Nomenclatur der Arzneimittel. Nach Ansicht von H. Hager[8]) ist es behufs leichterer Orientirung wünschenswerth die Namen der Arzneimittel mit der Endung „in" nur für Alkaloïde und stickstoffhaltige Substanzen anzuwenden, während man allen übrigen Substanzen die Endung „ina" giebt. Diesem Vorschlage gemäss hat Verfasser in der jüngsten Auflage seines Manuale pharmaceutic. den lateinischen Bezeichnungen der Alkaloïde und der Körper, die Stickstoff enthalten, die Endung „inum" (Chininum, Aconitinum u. s. w.) gegeben, während für alle übrigen Körper die Endung „ina" angenommen ist (Glycerina, Paraffina u. s. w.); schliesslich schlägt Verfasser vor, es möge in allen

---

1) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 52, 68. 2) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 95. 3) Pharm. Centralh. 1891, No. 4 u. f. 4) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 151, 184, 191, 715. 5) Ber. d. pharm. Ges. u. Pharm. Ztg. 1891, 651. 6) Amer. Pharm. Rundsch. 1891, 157. 7) Verhandl. d. Gesellsch. deutsch Naturf. u. Aerzte 1891, 188. 8) Ztschr. d. allg. oesterr. Apoth.-V. 1891, 29, 581.

Pharmakopöen des europäischen Festlandes diese Nomenclatur eingeführt werden.

Das Raoul Pictet'sche Laboratorium in Berlin zur Erzeugung flüssiger Gase bezw. zur Darstellung von Arzneistoffen unter Anwendung hoher Kältegrade sowie die hierfür konstruirten Apparate wurden von J. H. [1]) ausführlich beschrieben. Die Vorgänge, welche die Temperaturerniedrigung von 200° ermöglichen, verlaufen in 3 Phasen: I. Komprimirte $SO_2 + CO_2$ wird vergast. Wärmequelle N_2O. Temperaturerniedrigung auf —80°. II. Durch Vorgang I + 12 Atmosphären Druck verflüssigtes und bei der Vergasung selbst erstarrendes N_2O wird vergast. Wärmequelle komprimirte Luft. Temperaturerniedrigung auf —130°. III. Durch Vorgang II + 200 Atmosphären Druck verflüssigte Luft wird vergast. Wärmequelle beliebig. Temperaturerniedrigung bis auf —200°.

Ueber Reindarstellung von Chloroform durch Ausfrierenlassen mit Hülfe dieses Verfahrens siehe unter Chloroform.

Ueber den *Werth bakteriologischer Arbeiten und über Prüfung und Werthbestimmung von Arzneistoffen und Präparaten durch das Mikroskop;* Vortrag, gehalten von L. Ströll [2]) in der 2. Wanderversammlung bayerischer Apotheker in Regensburg. Verf. ertheilt in dem ersten Abschnitt des Vortrages den Rath, die Bakteriologie in das Erziehungsprogramm der angehenden Fachgenossen aufzunehmen; der Werth derartiger Arbeiten in den Apotheken gipfelt darin, dass derjenige, welcher sich damit befasse, reinlich und genau arbeiten lerne. Ferner sprach Verf. u. A. über die Beziehungen, welche zwischen der Haltbarkeit von Salzlösungen und ihrem Keimgehalt obwalten. — In dem zweiten Theil des Vortrages ergeht sich Ströll über den hohen Werth der mikroskopischen Prüfung der Arzneistoffe und Präparate und spricht die Hoffnung aus, dass die 4. Ausgabe des deutschen Arzneibuches auf eine derartige Prüfung gebührend Rücksicht nehme.

Ueber die *physikalischen Hülfsmittel zur Erkennung und Prüfung der Arzneimittel* veröffentlichte Skubich [3]) interessante Mittheilungen. Derselbe stellt zunächst fest, inwieweit das deutsche Arzneibuch die physikalischen Eigenschaften der Körper (mikroskopisches Bild, Krystallform, Löslichkeit, Schmelz- bezw. Erstarrungspunkt, Siedepunkt, Dichte) in den Bereich ihrer Anforderungen gezogen hat, und stellt zum Schluss diejenigen Vorschläge zusammen, welche aus seinen Ausführungen sich ergeben. Erstens ist eine ausgiebige Benutzung des Mikroskops mit Heranziehung mikrochemischer Reactionen anzustreben; zweitens ist bei den krystallinischen Körpern Angabe der vorherrschenden Formen und des Krystallsystems erwünscht; ebenso drittens genaue Angabe der Löslichkeitsverhältnisse mit Normalvorschrift zur Bereitung derselben; viertens erscheint es zweckmässig, die

---

1) Pharm.-Ztg. 1891, 36, 325. 2) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 323 u. Pharm. Ztg. 1891, 36, 353. 3) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 556.

specifischen Gewichte der meisten festen Körper, sowie bei einer ausgewählten Zahl dieser die specifischen Gewichte der nach bestimmtem Verhältniss dargestellten Lösungen aufzuführen; fünftens: obligatorische Einführung des Mikroskops und der chemischen Wage. — Verf. bediente sich zur Bestimmung des specifischen Gewichts fester und flüssiger Körper einer recht gut ziehenden Recepturwage (dieselbe gab bei einer Belastung von ca. 80,0 g noch für 2 mg deutlichen Ausschlag) und einer Glasstöpselflasche, deren Stopfen unten glatt geschliffen und deren Rauminhalt und Gewicht genau bestimmt waren. Als Verdrängungsflüssigkeit für die festen Körper wählte er einen schweren, daher weniger flüchtigen Kohlenwasserstoff, das Xylol, dessen Dichte für die Temperaturgrade genau bestimmt war. Diese wenigen Utensilien erwiesen sich zur Erreichung der hier gestellten Zwecke ausreichend. Ein resp. zwei Wägungen und eine kurze Rechnung genügen zur Bestimmung der specifischen Gewichte fester und flüssiger Körper. Für genauere Arbeiten wird sich die Benutzung einer chemischen Wage empfehlen, zumal eine genügend fein ziehende Recepturwage nicht immer zur Hand ist.

Beiträge zur mikrochemischen Analyse. H. Behrens[1]) plädirt für die Ueberführung des Mikroskops aus dem Arbeitszimmer des Petrographen in das Laboratorium des analytischen Chemikers. Bezüglich der Auswahl der von ihm angegebenen mikrochemischen Reactionen waren folgende Gesichtspunkte maassgebend: 1. Minimaler Aufwand an Material. Um mit Hunderttheilen vom Milligramm arbeiten zu können, bedarf es hochgradiger Empfindlichkeit der Reactionen. Dieselbe hängt nicht allein von geringer Löslichkeit der zu erzielenden Verbindungen ab, sondern auch von deren Molekularvolumen und von ihrer Fähigkeit, grosse Krystalle zu bilden. Beispielsweise ist unter dem Mikroskop die Reaction auf Silber mittels Bildung des Chromats ebenso empfindlich, wie die mittels Bildung des viel weniger löslichen Chlorids, und zwar aus dem Grunde, dass die Krystalle des Chromats wohl 100 mal so gross sind als die des Chlorids. — 2. Minimaler Zeitaufwand. Der Nachweis der Metalle in einer Lösung, die Calcium, Magnesium, Zink, Mangan, Kobalt und Nickel (von jedem etwa 0,5 mg) enthielt, konnte Verfasser in 40 Minuten führen. 3. Zuverlässigkeit der Reactionen. Die Reactionen müssen sicher eintreten, sie müssen ohne Schwierigkeit wahrzunehmen und charakteristisch sein. Die vom Verfasser im einzelnen angegebenen Methoden, Reagentien u. s. w. können hier des dazu nothwendigen Raumes halber nicht wiedergegeben werden; es muss deshalb in dieser Hinsicht auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Ueber den *Keimgehalt der Salzlösungen* von P. Siedler[2]). Verfasser erschien es wünschenswerth, über die Vermehrung von

1) Zeitschr. f. anal. Chemie 1891, 125. 2) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 325.

Flüssigkeiten zwischen + 5° bis + 25° C.

…usgabe,

	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°
					[illegible]	[illegible]	1.036	1.036

1) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 662.

2) Apoth.-Ztg. 1891, VI, [illegible]

[illegible] 2) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 325.

Keimen in Salzlösungen, welche mit destillirtem Wasser bereitet worden sind, bestimmte Daten zu erfahren und stellte zu diesem Zweck zunächst eine Anzahl von Lösungen her aus Salzen, deren substanzieller Keimgehalt in der Weise ermittelt worden war, dass eine gewogene Menge eines jeden der Salze in flüssiger Nährgelatine bei einer Temperatur von 40° C. gelöst und dann mittels des Koch'schen Plattenverfahrens die Anzahl der daraus erwachsenden Kolonien bestimmt wurde. Zugleich wurde der Keimgehalt des zur Lösung verwendeten destillirten Wassers ermittelt und das Auflösen der Substanz innerhalb sterilisirter, mit eingeschliffenen Glasstöpseln versehener Flaschen vorgenommen. Von jeder Lösung (5 %iger Natriumphosphat-, Natriumnitrat-, Natriumchlorid-, Magnesiumsulfat-, Natriumbicarbonat-, Ammoniumchloridlösung und von destillirtem Wasser für sich allein) wurde nun unmittelbar nach ihrer Herstellung die erste Cultur angelegt, darauf in gewissen Zeitintervallen (meist täglich) die folgenden, wobei stets die Tagestemperatur notirt wurde. Die auf diese Weise erhaltenen Zahlen sind in einer Tabelle ersichtlich gemacht. Wo die Grenze der Brauchbarkeit einer Lösung liegt, ist schwer zu sagen. Das Flockigwerden ist nicht immer ein Zeichen von zu hohem Keimgehalt, wird eine Lösung dagegen schleimig und trübe, bildet sich beim Schütteln ein stehenbleibender Schaum, macht sich ein eigenthümlicher, dumpfiger Geruch bemerkbar, so ist unter allen Umständen unter dem Einfluss von Mikroben eine derartige Veränderung eingetreten, dass die Lösung verworfen werden muss. Jedenfalls darf eine Salzlösung wohl so lange als zulässig gelten, als sich in ihr eine auf sinnlichem oder chemischem Wege wahrnehmbare Zersetzung nicht eingestellt hat. Im Hinblick auf die schnelle Vermehrung der Mikroben im destillirten Wasser ist aus der Tabelle ersichtlich, dass das Ammoniumchlorid in der untersuchten Lösung auf die Vermehrung der Keime entschieden hemmend eingewirkt hat, was durch weitere Versuche zu bestätigen wäre.

Ueber die *Raumveränderungen bei Salzlösungen* berichtete Skubich[1]) im Anschluss an die Mittheilungen von Imendörffer über Liquor Plumbi subacetici (s. diesen). Bezüglich der interessanten Ausführungen Skubich's muss auf die Originalmittheilung verwiesen werden.

Ueber die *Schwankungen der specifischen Gewichte officineller Flüssigkeiten* von Th. Fels[2]). Der Verf., welcher bereits im Jahre 1887 (s. Jahresber. 1887, Anhang) eine Uebersicht der specifischen Gewichte der bei Apothekenbesichtigungen zu untersuchenden Flüssigkeiten mit den Schwankungen zwischen + 5 bis + 25° C. ausgearbeitet hatte, veröffentlichte eine gleiche, unter Zugrundelegung des deutschen Arzneibuches III. aufgestellte Tabelle (siehe Anhang).

Zur Berechnung des Mischungsverhältnisses zweier Flüssigkeiten

1) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 662. 2) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 232.

von verschiedenem specifischen Gewicht zur Erlangung einer dritten von gewünschter Stärke giebt A. Frankenstein [1]) folgende Formel an: Flüssigkeit a, spec. Gewicht 1,190 soll mit b, spec. Gew. 0,972 zu c, spec. Gew. 1,125 verdünnt werden. Die zu mischenden Volumina verhalten sich zu einander umgekehrt wie die Differenzen aus jedem der beiden gegebenen spec. Gewichte und dem gesuchten.

```
  a          b
1,190      0,972
    \      /
     \ c  /
     1,125
```

0,153 l a + 0,065 l b
0,182 kg a + 0,0632 kg b
100 g a + 34,7 g b

Gewicht in Kg = Liter mal spec. Gewicht.

Diese Methode ist zuverlässig bei Flüssigkeiten, welche sich beim Mischen nicht verdichten. Ist dieses jedoch wie beim Alkohol der Fall, so verwandelt man nach Tabelle in Ph. G. I das specifische Gewicht in Procentgehalt, setzt letztere Zahlen in obiges Schema ein und erhält dann beim Subtrahiren gleich die zu mischenden Gewichtsverhältnisse.

Ueber den *Gebrauch der Normallösungen als Procentlösungen;* von M. Vogtherr [2]). Die Ergebnisse seiner Betrachtungen lassen sich wie folgt zusammenfassen: 1. Die Normallösungen gestatten die directe Bestimmung des Procentgehaltes, wenn man von einer gegebenen Substanz ganze oder getheilte Grammäquivalente des darin gesuchten Stoffes abwägt. Die Beziehung der Normallösung zum Grammäquivalent des gesuchten Stoffes heisst der Procentwerth der Normallösung. — 2. Die Normallösungen bieten hierbei neben den Vorzügen der Procentlösungen den besonderen Vortheil vermehrter Anwendbarkeit. — 3. Ist hierbei die Normallösung und die abzuwägende Menge gegeben, so erkennt man den Procentwerth für 1 ccm der Normallösung durch die Formel I

$$P = \frac{n}{10a}, \text{ (Procentwerthformel),}$$

worin P = Procentwerth, n = Factor der Normallösung, und a = Factor des Grammäquivalents bedeutet. — 4. Ist die Normallösung bekannt, so schätzt man den Procentgehalt der Substanz = G, und bestimmt das zu verbrauchende Volumen der Normallösung = V, welches in einfachem Verhältniss zu G stehen muss; dann ist der Procentwerth für 1 ccm der Normallösung

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 622. 2) Pharm. Ztg. 1891, 36, 229.

a) $P = \frac{G}{V}$; daraus erhält man den Factor des Grammäquivalents und die abzuwägende Menge der Substanz nach der Formel II. b) $a = \frac{n}{10\,P}$ (Grammäquivalentformel). — 5. Liegt die Menge einer Substanz nach ganzen oder getheilten Grammäquivalenten des darin gesuchten Stoffes (a) vor, und wünscht man einen bestimmten Procentwerth der Normallösung (P) in Rechnung zu stellen, so findet man den Factor der anzuwendenden Normallösung (n) durch die Formel III: n = 10 Pa (Normallösungsformel). Vergleicht man Normallösungen und Grammäquivalente mit verschiedenen Factoren in ihren Wirkungen gegen einander, so findet man: 6. Bei gleichbleibendem Factor des Grammäquivalents stehen die Procentwerthe verschiedener Normallösungen in directem Verhältniss zu dem Factor der Normallösungen; z. B. titriren wir $^1/_{10}$ Grammäquivalent und benutzen a) $^1/_1$ Normallösung, so ist ihr Procentwerth = 1 %. b) $^1/_2$ Normallösung, so ist ihr Procentwerth = $^1/_2$ %. — 7. Bei gleichbleibendem Factor der Normallösung stehen die Procentwerthe der Normallösung im umgekehrten Verhältniss zum Factor der Grammäquivalente; z. B. benutzt man $^1/_1$ Normallösung und titrirt damit a) 0,1 Grammäquivalent, so ist der Procentwerth der $^1/_1$ Normallösung = 1; b) 0,2 Grammäquivalent, so ist der Procentwerth der $^1/_1$ Normallösung = $^1/_2$; c) $\frac{0,1}{2}$ Grammäquivalent, so ist der Procentwerth der $^1/_1$ Normallösung = 2. — 8. Die in 3—5 erläuterten Formeln gestatten bei richtiger Anwendung, den Procentgehalt jeder beliebigen Substanz ohne Rechnung und ohne Anwendung einer besonderen Procentlösung zu finden. Es ist wünschenswerth, dass bei neuen maassanalytischen Methoden die Beziehungen zwischen Grammäquivalent und Normallösung auf ihre Anwendbarkeit geprüft werden, denn es ist nicht ausgeschlossen, dass in einzelnen Fällen die einfache Bestimmung (ohne Berücksichtigung des Aequivalentgewichts) mehr Vortheile bietet. —

Was nun die Prüfungsvorschriften der Pharmakopoen anbetrifft, so hatte die Ph. Germ. II. für die meisten zu prüfenden Präparate eine einfache, auf eine beliebig gewählte Gewichtsmenge der Substanz bezügliche Bestimmung gewählt und nur bei Aq. Amygdal. amar. die hier besprochene directe Procentbestimmung vorgeschrieben. Die Pharmakopoe-Commission des Deutschen Apothekervereins hat für alle Prüfungen die letztere angenommen, das Deutsche Arzneibuch nur bei Ammon. chlorat. ferrat., bei Kali causticum und, beinahe zufällig, bei Liq. Kalii arsenicosi, dagegen bei Aq. Amygd. amar. wieder beseitigt. Uebrigens kann man die Bittermandelwasserprüfung des Arzneibuches in eine directe Procentbestimmung verwandeln, wenn man 27 g = $^1/_2$ Grammäquivalent von 2 HCN abwägt; der Procentwerth von 1 cc $^1/_{10}$ $AgNO_3$ ist dann 0,02 % HCN, man müsste also für

1‰ HCN = 5 cc $^1/_{10}$ AgNo$_3$ zur Fällung brauchen oder die verbrauchten $^1/_{10}$ AgNO$_3$ mit 2 multipliciren, um die vorhandenen Hundertstelprocente HCN zu finden.

Zur *Verhinderung der Zersetzung titrirter Oxalsäurelösungen* versetzt B. W. Gerland [1]) dieselben mit einem Krystall von Thymol. In der Alkalimetrie übt der Zusatz gar keinen Einfluss. Gegen Permanganat bleibt das Verhalten der Lösungen auch unverändert, insofern der röthliche Farbenton durch einen geringen Ueberschuss von Permanganat ebenso hervorgebracht wird; nur verändert sich die Farbe nach einiger Zeit in schmutziges Braun und man darf nur Permanganat zufügen, bis eben die röthliche Färbung auftritt. — Auch zur Conservirung der Brechweinsteinlösungen, welche Verf. für die Tanninbestimmung anwendet, dient ein Zusatz von Thymol.

Lackmusfarbstoff als Indikator; von J. Lüttke [2]). 100 g mittelfein gepulverte Lackmuskörner werden 3 bis 4 mal mit warmem Wasser ausgezogen, die vereinigten Auszüge auf etwa 200 ccm eingedampft, mit etwa 20 g 25 %iger Salzsäure angesäuert und der Dialyse durch Pergamentpapier unterworfen so lange, bis die gesammte Salzsäure ausgewaschen ist. Die im Dialysator verbleibende Farbstofflösung ist von äusserster Empfindlichkeit: ein Tropfen $^1/_{10}$-Normalalkali in 100 cc destill. Wassers bewirkt eine sofortige, scharf eintretende Blaufärbung; nach Zugabe eines Tropfens $^1/_{10}$ Normalsäure tritt ein ebenso scharfer Umschlag ein. Phenolphthaleïn lässt bei dieser Verdünnung vollständig im Stich. — Um den Farbstoff für längere Zeit aufzubewahren, füllt man die weiter eingedampfte Lösung desselben mit absolutem Alkohol und trocknet den nach einiger Zeit ausgeschiedenen Farbstoff. Auch erhält man durch Aufstreichen der concentrirten Lösung des Farbstoffes auf Glasplatten und nachheriges Trocknen in kohlensäurefreier Luft ein leicht und schnell in dest. Wasser lösliches Lamellenpräparat.

A. Gawalowski (Rundschau 1891, 1009) widerspricht den Angaben Lüttke's über die *Empfindlichkeit des Phenolphthaleïns* als Indikator und behauptet, dass $^1/_{10}$ cc Zehntelnormalkalilauge in 100 cc kohlensäurefreien Wassers noch eine deutliche Röthung giebt.

J. Lüttke [3]) ist der Ansicht, dass die verschiedenen Fabrikate verschiedene Empfindlichkeit zeigen, und letztere von der Reinheit des Reagens abhängt, hat aber kein Phenolphthaleïn angetroffen, welches die von Gawalowski angegebene Empfindlichkeit besitzt. — Eine andere Auslassung des letzteren weist Lüttke zurück; dieselbe betrifft die Beseitigung des rothen Farbstoffes, der die Empfindlichkeit des Lackmus äusserst herabsetzt, da er keinen Umschlag bei Zusatz von Alkali oder Säure erleidet. Dieser rothe Farbstoff ist nämlich in Alkohol löslich und wird daher beim Fällen des Lackmusfarbstoffes mittels Alkohol in

---

1) Durch Ph. Centralh. 1891, 151. 2) Apoth. Ztg. 1891, VI, 643.
3) Apoth. Ztg. 1891, VI, 682.

Lösung bleiben. Selbstverständlich kann man das Flechtenroth auch vorher durch Ausziehen der Lackmuskörner mit Weingeist beseitigen; aus dem angegebenen Grunde ist dieses Verfahren aber überflüssig.

Der Vorschrift zur *Darstellung des Lackmoids* von Hock und Traub theilweise entgegen, lässt Schaerges[1]) Natriumnitrit ohne Wasserzusatz auf Resorcin bei einer Temperatur, die 110° C. nicht übersteigt, einwirken. Das Reactionsgemisch wird alsdann in wenig Wasser gelöst und durch Ausschütteln mit Aether vom unzersetzten Resorcin befreit. Das sogenannte Lackmoid ist klar in Wasser und verdünntem Weingeist in jedem Verhältniss löslich, unlöslich in Aether. Versetzt man die wässerige Lösung mit einer Säure, so lässt sich die auftretende Rothfärbung durch Aether ausschütteln; hierdurch unterscheiden sich Lackmoidlösungen von Lackmustinctur. Als Indikator kann Verfasser das Lackmoid empfehlen.

Als *Indikator mit untrüglichem Umschlage* benutzt O. Foerster[2]) neuerdings eine Lösung von 3 g gereinigten Lackmoids und 5 g Naphtholgrün in einer Mischung von 700 ccm Wasser und 300 ccm Alkohol. Naphtolgrün giebt mit Lackmoid keinen Niederschlag und ertheilt in obiger Mischung neutralen und alkalischen Flüssigkeiten ein viel reineres Blau als Malachitgrün, während saure Flüssigkeiten dadurch zwiebelroth gefärbt werden. Malachitgrün hat auch den Nachtheil, dass es selbst in vor Licht geschützten Gefässen leicht verblasst und von dem Indikator öfter von Neuem zugesetzt werden muss.

Ueber *Hollundersaft als Indikator in der Maassanalyse* von A. Gawalowski[3]). Hamilton hat den ausgepressten Saft der Früchte von Sambucus canadensis nach dem Klären mit $^1/_5$ Volumen Weingeist und Filtriren als Indikator bei Titrationen empfohlen; es soll der Hollundersaft empfindlicher wie Lackmustinktur und Phenolphthaleïnlösung sein. Verfasser hat diese Angaben nicht bestätigt gefunden, namentlich im Vergleich zum Phenolphthaleïn. Die Hollundertinctur geht von der bei Säureüberschuss entstandenen Hellrothfärbung allmählich beim Alkalizusatze zuerst in Granatroth, Violettroth, Bläulich-roth, Bläulichgrün und bei Alkaliüberschuss in Grün über; abgesehen davon, dass der Uebergang von der sauren zur alkalischen Reaction und umgekehrt nicht scharf zu erkennen ist, wird auch zum Hervorrufen der Endreaction eine weit grössere Menge von Säure oder Alkali gebraucht wie bei Anwendung von Phenolphthaleïn als Indikator. (Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt nach H. Mühe[4]) der aus Faulbeeren (Rhamnus Frangula) durch Pressung erhaltene und durch Weingeistzusatz geklärte Saft. Die Uebergänge zeigen hier ganz ähnliche Farbentöne und endigen

1) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 99. 2) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1891, 304. 3) Pharm. Post 1891, 463. 4) Repertor. der Pharmac. 1891, 119.

mit Hellroth resp. Grün. Das mit einer dünnen Farbstofflösung hergestellte Reagenspapier hat dagegen eine hohe Empfindlichkeit gegen Säuren und Alkalien.

Neuer Indikator für alkalimetrische Bestimmungen. W. Bolton[1]) ist der Meinung, dass beim Tritiren die Erkennung der Endreaction besser als durch den Uebergang einer Farbe in eine andere, durch den plötzlichen und unvermittelten Uebergang der klaren Flüssigkeit in eine milchige angezeigt würde. Den Bolton-schen Indikator bildet eine concentrirte Auflösung von Schwefelblumen in einem Alkalisulfid. Da Schwefel bekanntlich aus seiner Auflösung durch Säuren ausgeschieden wird und dies schon beim geringsten Säureüberschuss geschieht, so ist die Reaction durch Entstehung eines, auch durch Umrühren oder lebhaftes Schwenken nicht wieder in Lösung gehenden, milchigen Trübung der Flüssigkeit eine ziemlich scharfe. Der durch den alkalischen Indikator grösser gewordene Alkaligehalt der Lösung lässt sich in Anbetracht der nur sehr geringen zugesetzten Menge vernachlässigen, oder man ermittelt den in jedem Tropfen des Indikators enthaltenen Alkaligehalt und bringt denselben schliesslich in Abzug. Selbstverständlich ist dieser Indikator nur bei der Titrirung alkalischer Flüssigkeiten anzuwenden.

Charta exploratoria. Es wird mit Recht als einen grossen Uebelstand empfunden, dass die Pharm Germ. III für die Herstellung der Reagenspapiere weder eine genügende Vorschrift gegeben, noch die Reactionsgrenze für diese Papiere festgestellt hat. Eine Prüfung des von E. Dieterich[2]) hergestellten Stärkepapiers auf seine Empfindlichkeit gegen Jod ergab das Verhältniss von 1 J: 25000 Wasser, während das Jodkaliumstärkepapier noch 1 Cl in 30000 Wasser so anzeigte, dass die Färbung für die Praxis genügend deutlich erscheint. Versuche, ein empfindliches Blau- und Rothholzpostpapier zu erhalten, lieferten ein negatives Resultat, da sich die Papiere beim Trocknen blau oder roth färbten. Das von Förster empfohlene Lackmoidpapier zeigt allerdings eine Empfindlichkeit von 1: 60000, doch kann Verfasser die Beobachtung Förster's nur bestätigen, dass der empfindliche Farbenton sich nur ganz kurze Zeit hält und in blau übergeht; Lackmuspapier ist deshalb dem Lackmoidpapier in der Praxis überlegen. Hogvliet hat ein Reagenspapier zum Nachweis von Chloriden dargestellt und seine Empfindlichkeit auf 3 NaCl: 10000 H_2O bestimmt, eine Angabe, die Verfasser bestätigen kann; nur muss man, um diese Empfindlichkeit zu erreichen, die Silberchromatlösung stark verdünnen und beim Gebrauche das Papier einige Male hindurchziehen; das Papier ist selbstredend nur bei Lösungen zu verwenden, die weder freies Ammoniak noch freie Salpetersäure enthalten.

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 492. 2) Helfenb. Annal. 1890, 16.

Reagenspapier zum Nachweis von Metallen. E. Dieterich [1]) hat Reagenspapiere mit Ferro- und Ferricyankalium, Kaliumchromat, Jodkalium und Schwefelzink hergestellt und die Empfindlichkeit dieser Papiere an Metallsalzlösungen festgestellt; die erhaltenen Resultate sind theilweise so günstig, dass man sich solcher Papiere in der Praxis zum Nachweise von Eisen, Kupfer, Blei, Wismut, Silber und Quecksilber sehr wohl bedienen kann. Die Reagenspapiere wurden, mit Ausnahme des Schwefelzinkpapiers, in der Weise angefertigt, dass Fliesspapier mit der Lösung des betreffenden Salzes (1: 250) getränkt, oder Postpapier damit bestrichen wurde; zur Darstellung des Schwefelzinkpapiers wurde eine ammoniakalische Zinksulfatlösung mit H_2S gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und dieser auf beide Papiersorten aufgestrichen. Bei der vergleichenden Prüfung wurde das Fliesspapier 1 bis 2 Secunden in die Salzlösung eingetaucht, und darauf die Färbung beobachtet, das Postpapier wurde dagegen mit 1 bis 2 Tropfen der Salzlösung betupft und nach 1 bis 2 Secunden die Färbung beobachtet.

Ein *brauchbares Reagenspapier* liefert nach A. Thyssen [2]) das Papier der gelben Postpaquetadressen bezw. der in denselben enthaltene Farbstoff. Durch Säuren wird das Papier rothviolett, durch Alkalien wieder gelb gefärbt.

Zur *Darstellung einer haltbaren Fehling'schen Lösung* löst man nach Rossel [3]) 34,56 g reinen Kupfervitriol in Wasser, setzt 150 g reines Glycerin hinzu, 130 g Kalihydrat in Wasser gelöst und verdünnt auf 1000 ccm. Man erhält so eine Flüssigkeit, von welcher 1 ccm 5 Milligramm Traubenzucker entspricht, und die sich ohne Zersetzung hält unter der Bedingung, dass sowohl Glycerin wie Kalilauge rein waren.

Apparat zum Mischen von Flüssigkeiten unter Ausschluss der Luft von L. Keutmann [4]). In eine dreifach tubulirte Woulf'sche Waschflasche wird eine der Mischflüssigkeiten, die, wenn möglich, durch Auskochen von Luft befreit sind, gegeben. Der eine Tubus der Flasche trägt vermittelst eines durchbohrten Korkes eine Glasröhre mit aufgesetztem Kautschukventil; durch den zweiten Tubus wird das Gas zugeführt, das die Luft verdrängen soll. Der dritte Tubus ist mit einer Glashahnbürette, deren Spitze durch den Kork geht, versehen. In die Bürette wird die zweite Mischflüssigkeit gebracht und alsdann mit Paraffin. liquid. ganz gefüllt. Aus dem so hergerichteten Apparate verdrängt man die Luft durch ein passendes Gas, schliesst darauf das Gasleitungsrohr, setzt auf die Bürette ein knieförmig gebogenes Rohr, das mit dem Gasentwickelungsapparate verbunden ist, um den Druck im Innern der Flasche zu überwinden, der sonst ein Aus-

1) Helfenb. Annalen 1890, 18. 2) Apoth. Ztg. 1891, VI, 174. 3) durch Pharm. Centralh. 1891. 4) Pharm. Centralh. 1891, 218.

treten der Flüssigkeit aus der Bürette verhindern oder den Inhalt aus der Bürette heraustreiben würde. Damit der Apparat beweglicher wird, verbindet man die Waschflasche mit dem Gasentwickler durch einen längeren Schlauch. Soll auch das Licht abgehalten werden, so wird die Waschflasche geschwärzt, und die gegen Licht weniger empfindliche Lösung in die Bürette gebracht. Um den Apparat zu entleren, verwandelt man ihn in eine Spritzflasche, d. h. man ersetzt die Bürette durch ein langes, oben gebogenes Rohr und verbindet dasselbe mit dem Gasentwickler; das Ventil wird hierbei selbstredend durch einen Kork ersetzt.

Einen neuen *Vacuumapparat* hat G. Christ [1]) construirt. Der Apparat wird durch seitlich angebrachte Wasserheizung erwärmt und statt der unsicher functionirenden Wasserstrahlluftpumpe war eine leicht bewegbare Kolbenluftpumpe benutzt.

Ein *neues Princip für Büretten*, um das Verdunsten der titrirten Lösung zu vermeiden, hat Rackow [2]) aufgestellt und in vier verschiedenen Modificationen zur Anwendung gebracht.

Gleichfalls zu dem Zwecke, das Verdunsten der titrirten Lösung zu verhüten, hat Elschner [3]) der Mohr'schen Bürette eine besondere Form gegeben.

Cylinder mit Ueberlaufgefäss. Um zu verhüten, dass beim Einsenken von Aräometern in gefüllte Cylinder ein Theil der Flüssigkeit überfliesst und sowohl Cylinder wie auch den Tisch verunreinigt, empfehlen R. Frühling und J. Schulz [4]), die nach den Angaben von Winter-Samarang angefertigten Cylinder mit Ueberlaufgefäss zu benutzen. Die Einrichtung besteht darin, dass am oberen Theile des Cylinders ein Ueberlaufgefäss angeschmolzen ist, das die überlaufende Flüssigkeit aufnimmt.

Eine andere Construction, bei welcher das Ueberlaufgefäss nicht oben, sondern unten angebracht ist, empfiehlt A. Gawalowski [5]).

Der *Dampftrichter*, welchen P. G. Unna behufs schnellen Filtrirens von Nähragarlösung construirt hatte, erscheint berufen, eine weit über diese seine anfängliche Bestimmung hinausgehende Anwendung zu finden. Der Apparat wird überall da zu gebrauchen sein, wo minder leicht filtrirende Flüssigkeiten rasch und klar filtrirt werden sollen, ein Bedürfniss, welches im chemischen und pharmaceutischen Laboratorium kaum seltener vorliegt als im bacteriologischen. Beschreibung und Abbildung [6]).

Exsiccatoren. Die Construction eines neuen von W. Hempel [7]) construirten Exsiccators beruht auf der Beobachtung, dass feuchte Luft bei gleichem Drucke leichter ist als trockene, weshalb es zweckmässiger ist, die Trockenmittel von Exsiccatoren über statt unter der zu trocknenden Substanz anzuordnen, im ersteren Falle entsteht ein starker Luftstrom im Exsiccator, indem die im

---

1) Pharm. Ztg. 1891, 775. 2) Chem Ztg. 1891, 882. 3) Chem. Ztg. 1891, 917. 4) Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, 142. 5) Zeitschr. f. anal. Chem. 1891, 375. 6) Pharm. Ztg. 1891, 435. 7) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 200.

oberen Theile des Behälters gebildete schwere, trockene Luft niedersinkt und leichte feuchte aufsteigt. Dementsprechend besteht der vom Verfasser construirte und von Greiner und Friedrichs in Stützerbach angefertigte Exsiccator aus einem cylindrischen Gefässe zur Aufnahme der zu trocknenden Gegenstände und dem Deckel von der Form der bekannten Fliegenfänger, die als Trockenmittel benutzte Schwefelsäure befindet sich in dem Ringraum des Deckels; beim Oeffnen des Apparates legt man zweckmässig den Deckel auf die Seite, um die Schliffflächen vor Verletzungen zu schützen. Um den Exsiccator luftleer pumpen zu können, ist am Halse des Deckels ein eingeschliffener Stöpselhahn angebracht.

E. Biltz [1]) kann die Beobachtung Hempel's nicht bestätigen, denn während unter sonst gleichen Verhältnissen 3 g Wasser 36 St. zur Verdunstung gebrauchten, wenn es über der Schwefelsäure stand, waren, wenn es sich unter derselben befand, hierzu 44 St. nöthig.

Was den Vorgang selbst anbelangt, so ist Verf. im Gegensatz zu Hempel der Ansicht, dass die die Austrocknung befördernde Strömung lediglich dadurch entsteht, dass die Schwefelsäure der Luft Wasserdampf entzieht, wodurch ein einseitiger Ueberdruck derselben herbeigeführt wird, so dass es gleichgiltig ist, ob sich die Schwefelsäure über oder unter der auszutrocknenden Substanz befindet.

Entgegen dieser Ansicht gelangt W. Hempel [2]) auf Grund angestellter Versuche zu der Ueberzeugung, dass in sehr grossen Exsiccatoren (im Vergleich zu den darin befindlichen Schalen) unter Anwendung von höchst concentrirter Schwefelsäure und wenig zu absorbirendem Wasser, nur eine geringe Abkürzung der Trockenzeit durch das Anbringen der Schwefelsäure über der zu trocknenden Substanz erreicht wird. In denjenigen Fällen aber, wo einerseits grössere Quantitäten von ein und derselben Schwefelsäure aufgenommen, oder wo andererseits der Exsiccator im Verhältniss zu den die auszutrocknende Substanz enthaltenden Schalen klein war, wurde eine wesentliche Beschleunigung erreicht, weshalb Verf. der von ihm jetzt vorgeschlagenen Form von Exsiccatoren den Vorzug giebt.

Der *modificierte Soxhlet'sche Extractionsapparat* nach O. Henzold [3]) macht den Korkverschluss entbehrlich, wodurch — da es schwer ist, die Korke stets so zu extrahiren, dass sie absolut keine in Aether lösliche Substanz mehr abgeben — eine Fehlerquelle vermieden wird. Ferner hat er nicht die manchen Apparaten anhaftende unangenehme Eigenschaft, den sich im Rohre ansammelnden Aether permanent abzuheben, so dass die Substanz nicht, wie dies doch die Absicht ist, vom Aether umgeben wird. Schliesslich veranlasst der Apparat die Aetherfettlösung, welche

1) Pharm. Centralhalle 1891, 353. 2) Pharm. Centralh. 1891, 453.
3) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1891, 15

bei der bisherigen Art der Extraction gern trübe durchgeht, durch Watte und Blut oder Knochenkohle und schliesslich durch ein Filter zu gehen, wodurch sie vollkommen klar in das Extractionskölbchen gelangt. Der Apparat ist von Alt, Eberhard und Jäger in Ilmenau i. Th. zu beziehen.

Ein neuer *Gasbrenner* von Fr. Miller in Bonn ermöglicht die verschiedensten Hitzegrade mit Leichtigkeit zu erzielen. Beschreibung und Abbildung [1]).

Die *Spiritus-Gebläselampe* von Fr. Hugershoff in Leipzig ist eine neue Ausführung des Princips, die in einem Spiritusbehälter erzeugten Dämpfe gleichzeitig als Heiz- und Gebläsegas zu verwenden. Beschreibung und Abbildung [2]).

Eine neue *Gebläselampe für das chemische Laboratorium*; von A. Rossel [3]). An dem einen Tubus einer Woulff'schen Flasche (etwa 2,5 l Inh.) wird eine eng ausgezogene Röhre befestigt, die mit einer Wasserleitung in Verbindung steht. An diese Röhre ist eine kleine Kugel angeblasen, die eine kleine Seitenröhre besitzt. Beim Oeffnen des Wasserhahnes gelangt das Wasser in die Woulff'sche Flasche und reisst durch das Röhrchen der Kugel Luft mit, die durch den zweiten Tubus der Woulff'schen Flasche, der entsprechend armirt ist, geblasen wird. Das Wasser hat freien Abzug durch einen am Boden der Woulff'schen Flasche angebrachten Tubus. Die Ausflussröhre für die Luft hat einen Durchmesser von $^1/_3$ mm. Bringt man mit dieser Vorrichtung eine Gebläselampe von entsprechenden Dimensionen in Verbindung, so erhält man eine Flamme von 4 cm Länge, die sowohl als Oxydations- wie als Reductionsflamme dienen kann. Die Flamme brennt noch vollständig blau bei einer Länge von 12 cm und kann dann zum Aufschliessen von Silikaten dienen. Das beschriebene Gebläse dient zugleich als Saugapparat, sobald es in bekannter Weise mit einer entsprechenden Filtrirvorrichtung verbunden wird.

Die *Barthel'schen Spiritus- und Benzinbrenner* sind von dem Erfinder neuerdings dahin verbessert worden, dass bei der neuen Construction die Umständlichkeit der Dochterneuerung vollkommen vermieden wird [4]).

Ueber die *Beurtheilung der Glasgefässe zum chemischen Gebrauch;* von F. Mylius und F. Foerster [5]). Ihre Versuche führten zu dem Ergebniss, dass zwar die Mehrzahl der untersuchten Glassgefässe des Handels zu den gewöhnlichen Zwecken der Chemiker brauchbar ist, jedoch nur wenige davon strengeren Ansprüchen an die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser Genüge leisten.

Eine neue Methode der *Graduirung von Messpipetten* gab

1) Pharm. Ztg. 1891, 23. 2) Pharm. Ztg. 1891, 670. 3) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 225. 4) Pharm. Ztg. 1891, 781. 5) Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt; Zeitschr. f. Instrumentenk. 1891, Sept.; Pharm. Ztg. 1891, 559 u. 570.

Ch. O. Curtman[1]) an. Der 0-Punkt ist hierbei an den Meniscus des durch Capillaranziehung in der Spitze zurückgehaltenen Tropfens verlegt und geht von dort an aufwärts. Will man mit einer solchen Pipette beispielsweise 4,3 ccm abmessen, so stellt man einfach auf 4,3 ccm ein und ist dann sicher, genau die rechte Menge ausfliessen zu lassen.

Thönerne Luftbäder, welche auch als Ersatz für Wasserbäder Verwendung finden können, haben sich M. Kretschmar[2]), namentlich hinsichtlich des Gleichbleibens der Temperatur, sehr bewährt.

Den *Platintiegeln* empfehlen Donath und Hattensaur[3]) eine andere als die bisher gebräuchliche Form zu geben. Anfänglich und natürlich wenn Flüssigkeiten zu verdampfen sind, wird der Tiegel so gestellt, dass sein Boden wagerecht ist, bei der Verbrennung der Kohle aber wird der Tiegel so gelegt, dass die längere schräge Seitenwand wagerecht zu liegen kommt. Bei einer solchen Stellung ist der Zutritt frischer Luft unbehindert und die Veraschung der Kohle geht rasch vor sich.

Zur *gleichzeitigen Erhitzung mehrerer Platintiegel* beschreibt Binder[4]) eine von Geistl in Coburg gelieferte thönerne schief aufsteigende Esse, in welche die Tiegel von der Seite her übereinander eingesetzt werden. Zum Heizen dient ein unter die Esse gestellter Bunsen-Brenner.

Zur *Ausbesserung von Platingefässen,* im Besonderen für Verschliessung kleiner Löcher, giebt A. Gawalowski[5]) folgendes Verfahren an: Man erhitzt das Platingeräth an der Fehlerstelle mittels einer Spiritusstichflamme (Löthrohr-Spirituslampe) zu ziemlich heller Rothgluth und hämmert sofort nach dem Verschwinden der Gluthröthe diesen Theil der Platinblechfläche auf einer passenden Stahlunterlage (z. B. einem im Schraubstock aufrecht geschraubten Stahlmörserpistill) mittels einiger mächtig kräftiger Hammerschläge aus, bis absolute Wasserdichtigkeit erzielt wird, was gewöhnlich bereits nach einmaliger Wiederholung dieser ganzen, höchst einfachen Manipulation gelingt.

An dem *Pyknometer* hat Voeller[6]) eine Verbesserung angebracht, welche es ermöglicht, dass die Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht bestimmt werden soll, den Quecksilberfaden des am Stöpsel befestigten Thermometers direct umspült, so dass die für genaue Temperaturmessungen so hinderliche und zu Ungenauigkeiten Veranlassung gebende Luftsäule im Thermometer vermieden wird.

Zur *Bestimmung des specifischen Gewichts zähflüssiger Stoffe* hat Brühl[7]) ein besonderes Pyknometer construirt.

Zur *Bestimmung des specifischen Gewichts kleiner Flüssigkeitsmengen* mit einer Genauigkeit von 4 bis 5 Decimalen hat

1) Americ. Pharm. Rundsch. 1891, 236. 2) Chem. Ztg. 1891, 299. 3) Chem. Ztg. 1891, 521. 4) Chem. Ztg. 1891, 524. 5) Zeitschr. d. allg. Oesterr. Ap. Ver. 1891, Nr. 19. 6) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 401. 7) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1891, 182.

J. Rhodin[1]) ein ganz aus Glas gefertigtes hydrostatisches Pyknometer construirt.

Ueber die Verwendung des Refractometers für praktische Zwecke von J. Biel[2]). Zur Ergänzung der nicht immer sicheren und zuverlässigen chemischen Untersuchungsmethoden bezüglich der Reinheit ätherischer Oele schlägt Verfasser vor, ausser dem spec. Gewichte und dem Drehungsvermögen der ätherischen Oele auch ihre Eigenschaft, das Licht in verschiedenem Maasse zu brechen, bei der Prüfung heranzuziehen. Um eine Grundlage für vergleichende Untersuchungen zu schaffen, hat Verfasser für eine grosse Reihe theils vollkommen reiner, theils verfälschter ätherischer Oele, sowie anderer Flüssigkeiten das Lichtbrechungsvermögen festgestellt. Die Versuche wurden mit dem von Professor Pulfrich construirten und von Max Wolz in Bonn angefertigten Refractometer ausgeführt. Die für eine Temperatur von 16° C. erhaltenen Resultate sind übersichtlich zusammengestellt.

Ein- und zweiarmige Mohr'sche Waagen mit Vorrichtung zum Arretiren brachte L. Reimann[3])-Berlin in den Handel. Die durch Federung wirkende und anscheinend leicht zu bewerkstelligende Arretirung ist für die Handhabung und Haltbarkeit der Mohr'schen Waage zweifellos von Vortheil. An diesen modificirten Mohr'schen Waagen sind ausserdem noch am Stativ einige Vorrichtungen zum Aufhängen von Reitergewichten und Pincette angebracht.

Bei der *Bestimmung des spec. Gewichts mit der Mohr-Westphal'schen Waage* ist es oft recht störend, dass der feine Platindraht schwierig gerade zu bringen ist, da er beim leichtesten Fingerdruck bogenförmige Krümmungen annimmt. Man richtet denselben, wie A. Gawalowski[4]) mittheilt, ohne Gefahr für den Schwimmkörper gerade, indem man ihn durch die Flamme einer Spirituslampe zieht, so dass er eben zu glühen beginnt. Der Draht bleibt, sobald man ihn während dieser Operation horizontal leicht gespannt hatte, schnurgerade.

Eine *Vorrichtung zum Auswaschen der Niederschläge* ist von R. W. Wood[5]) angegeben worden.

Emaillirte Wasserbäder mit emaillirten Einsatzringen benutzt B. Fischer[6]) an Stelle der Wasserbäder von Kupfer bei toxikologischen Untersuchungen, um hierdurch dem mit einer gewissen Regelmässigkeit beobachteten Auftreten von quantitativ nicht mehr bestimmbaren Mengen von Kupfer in den Organtheilen entgegenzuwirken. Auch ist Verf. darauf bedacht, die letzte Fehlerquelle, d. i. den Gebrauch messingener Brenner auszuschliessen.

---

1) Chem. Ztg. 1891, Rep. 311. 2) Pharm. Zeitschr. f. Russland 1891, 1 u. 135. 3) Pharm. Ztg. 1891, 331; durch Ph. Centralb. 1891, 369. 4) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1891, 210. 5) Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, 123. 6) Pharm. Ztg. 1891, 47.

Neues *Wasserbad mit constantem Niveau* von Ib. Mürrle[1])-Pforzheim. So lange noch Wasser in der Glasflasche ist, bleibt der Wasserspiegel im kupfernen Wasserbad stets auf gleicher Höhe und reicht der Inhalt der beigegebenen 800 grm-Flasche für 5 Stunden aus. Je nach Bedürfniss kann man eine grössere Flasche aufsetzen, um Wasser bis zu 10 Stunden beizugeben. Es ist für anhaltenden Gebrauch stark gebaut, einfach, von keiner Wasserleitung abhängig und daher überall anwendbar. Der Umstand, dass Alles durch ein Gestell zu einem Ganzen vereinigt ist, macht den Apparat stabil und handlich.

Eine von Lang[2]) angegebene, ganz aus Glas bestehende *Vorrichtung für ein constantes Wasserbad* ist besonders dadurch von grossem Werth für den Chemiker, dass sie bei jedem als Wasserbad dienenden gewöhnlichen Blechtopfe Anwendung finden kann.

Ein durch Abbildung erläutertes *Wasserbad* zum Trocknen der auf Objectträger ausgestrichenen Präparate empfiehlt Thörner[3]) bei bacteriologischen Arbeiten.

Einen einfachen *Apparat zur Erzeugung eines constanten Wasserniveaus* hat Magnet[4]) angegeben.

Eine neue *Wasserstrahl-Luftpumpe* beschreibt M. Stuhl[5])

Wasserluftpumpen aus Aluminiumbronce, von der Firma Ehrhardt und Metzger[6]) in Darmstadt gefertigt, sind in Folge der Widerstandsfähigkeit der 10 %igen Aluminiumbronce gegen Säuren von grosser Haltbarkeit.

Die *Bereitung keimfreier Flüssigkeiten auf kaltem Wege für pharmaceutischen Bedarf.* Zum keimfreien Filtriren von Salz- und Extractlösungen empfiehlt Marpmann[7]) ein von ihm hergestelltes und durch Zeichnung erläutertes Filter nach Chamberland'schem Princip. Die zu filtrirende Flüssigkeit wird in die mittlere Thonzelle gebracht und der seitliche Ansatz des Trichters mit einer Saugvorrichtung verbunden. Zur Erzielung eines völlig keimfreien Filtrates ist der Apparat durch Erwärmen auf 150 bis 160° C. im Trockenschrank während 5 bis 10 Minuten zu sterilisiren. Die Thonzellen können nach dem Gebrauch ausgewaschen und ausgebrannt werden. Marpmann's hygienisches Laboratorium in Leipzig liefert den besprochenen Apparat.

Sterilisation mittels flüssiger Kohlensäure. Arsonval[8]) fand, wie derselbe in Compt. rend. p. 667 mittheilt, dass Kohlensäure bei hohem Druck ausserordentlich stark sterilisirend wirkt. Dagegen ist der Widerstand der Mikroben gegen diese Wirkung sehr ungleich. Verlängert man die Zeitdauer der Druckwirkung und vergrössert letztere durch Erhöhung der Temperatur auf

1) Pharm. Ztg. 1891, 178. 2) Chem. Ztg. 1891, 116. 3) Chem Ztg. 1891, 629. 4) Journ. de Ph. et de Ch. 1891, 52. 5) Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, 449. 6) Pharm. Centralh. 1891, 265. 7) Pharm. Centralh. 1891, 333. 8) Compt. rend. 1891, 667; durch Pharm. Ztg. 1891, 495.

40°, bei welcher die Albuminoide noch nicht coaguliren, so vermag kein Lebewesen zu widerstehen. Durch beliebige Aenderung von Zeit und Druck kann man gewisse Culturen schwächen, in der Entwickelung zurückhalten u. s. w. Der Gehalt von unter Kohlensäuredruck filtrirten Flüssigkeiten an kolloidalen Stoffen steht in Beziehung zu dem auf die Flüssigkeit ausgeübten Drucke; beispielsweise kann man bei einem Gemische von Pepton und Eieralbumin den Druck so graduiren, dass zunächst fast nur das Pepton durchgeht. Mit Flüssigkeiten, welche verschiedene Fermente enthalten, wie die Pankreasflüssigkeit, erhält man durch entsprechende Einstellung des Druckes Flüssigkeiten von sehr verschiedener Wirkung, indem gewisse Fermente dann allein oder doch viel schneller als andere durchgehen. Arsonval benutzt sein Verfahren zum Sterilisiren von organischen, für subcutane Injectionen bestimmten Flüssigkeiten in der Kälte.

Sterilisirungsapparat. D. R.-P. 54732. Die Gebrüder Oehlmann[1]) in Berlin erhielten ein Verfahren patentirt, welches das Abfüllen sterilisirter Flüssigkeiten ermöglicht, ohne im Flaschenhals einen luftleeren Raum zu erzeugen, sowie auch ohne das Gefäss gänzlich mit der sterilisirten Flüssigkeit anzufüllen. Anwendung findet dieses Patent in erster Linie bei der Abfüllung von Milch.

Ein *Gefäss zur Aufbewahrung steriler Flüssigkeiten* von Alb. Maassen[2]) dürfte sich u. A. sehr gut für Apotheken eignen, in denen sterilisirte Salzlösungen zu hypodermatischem Gebrauch verordnet werden, und wird sich als Standgefäss für „Aqua sterilisata" bewähren.

Die *Freysoldt'schen Röhren zur Aufbewahrung sterilisirter Subcutan-Lösungen* werden von W. Schmitz[3]) als eine vorzügliche Neuerung beschrieben. Die Röhren selbst bestehen aus gelbem Glas, je 25—30 grm fassend, an einer Seite offen und an dieser mit einer aus Hartgummi hergestellten Hülse versehen; in die Hülse wird eine Scheibe (aus Hartgummi) eingeschraubt, in deren Mitte ein Loch senkrecht hindurchgeht, und vor welcher ein Weichgummiring mit enger Oeffnung und auf diesen ein Halbkugelventil (aus Hartgummi) zu liegen kommt. Dasselbe wird durch eine übergespannte, aus Weichgummi hergestellte Haut, der sogenannten Ventilhaut, fest auf den Ring gedrückt; die Haut selbst enthält ein mit einem Nadelstich bewirktes Loch. Dringt nun die allerdings schräg abgestumpfte Spitze einer Pravaz-Spritze in die Oeffnung der Deckscheibe ein, so passirt sie zunächst die Oeffnung des Gummiringes, welcher sie fest umschliesst, hebt dann das kleine Ventil und mit ihm die Gummihaut, deren Nadelstich dadurch erweitert wird, in die Höhe und vermittelt dabei, dass durch denselben die in der Röhre befindliche Flüssigkeit bis vor die Oeffnung der Pravaz-Spritze dringt und deren

1) Pharm. Ztg. 1891, 241. 2) Pharm. Ztg. 1891, 433. 3) Pharm. Ztg. 1891, 36, 637.

zurückgehendem Stempel soweit folgt, wie es gewünscht wird, immer die ursprünglich in der Spritze gewesene Luft, auf eine kleine Blase zusammengedrängt, vor sich hertreibend. Wird dann die eingedrehte Spitze im Geringsten nur wieder zurückgezogen, sofort zieht die Ventilhaut sich zusammen und drückt von Neuem das Ventil auf seine Weichgummiunterlage, die Röhre so fest verschliessend, dass keine Spur Flüssigkeit nachdringt. — Die Herstellung der Lösungen selbst erfolgt unter Anwendung von Kohlensäure bezw. deren conservirenden und mechanisch desinficirenden Eigenschaften. Von dem betreffenden Medicament wird in bestens destillirtem Wasser eine möglichst concentrirte Lösung dargestellt, filtrirt, bis zu zusagendem Grade erhitzt, Kohlensäure hindurch geleitet und unter Watteverschluss in einem Gefäss mit Ausflusshahn (oder Pipette) aufbewahrt; hierauf werden die Röhren mit aus destillirtem Wasser hergestelltem, sogen. „kohlensaurem", bis zu einer bestimmten Marke angefüllt und in dasselbe, während aus ihnen Kohlensäure noch entweicht, die Lösung in entsprechender Menge zufliessen gelassen, dann die Röhren mit dem Verschlussstück, der Deckscheibe, schleunigst und fest zugeschraubt, so dass im Innern derselben gegenüber der äusseren Luft ein Ueberdruck von Kohlensäure verbleibt. Die ganze Procedur ist ein sehr sinnreiches Verfahren.

Eine *Dispensirwaage* hat Nithack in Obernigk-Berlin construirt. Beschreibung und Abbildung[1]).

Zum *Abmessen von Pulvern u. dergl.* für pharmaceutische Zwecke hat Alb. Wacke[2]) in Nürnberg einen Messapparat aus Celluloïd construirt, welcher aus einem Hohlraum besteht, in den ein graduirter Stempel genau passt, so dass man nach der Füllung einfach abzulesen braucht.

Einen *Messlöffel mit Abstreicher* hat Max Scheid[3]) in Wadgassen a. d. Saar in den Handel gebracht.

Zum *Abwägen von Quecksilber* empfiehlt man folgendes Verfahren: Man nimmt einen Gummi- oder Korkstöpsel und schiebt denselben in den Hals der Quecksilberflasche so tief hinein, dass derselbe die Flasche dicht verschliesst. Man macht an dieser Stelle einen Strich mit Bleistift, zieht den Kork aus dem Flaschenhals heraus und schneidet nun eine kleine, nicht zu tiefe Rinne in den Kork, die jedoch nicht bis zu dem Bleistiftzeichen reichen darf, sondern einige Millimeter unter demselben aufhören muss. Will man Quecksilber abwägen, so lüftet man den Kork so weit, dass die entstehende kleine Oeffnung das Ausfliessen des Quecksilbers in dünnem Strahle gestattet[4]).

Einen neuen *Extractionsapparat* (Teintures-Express), welcher durch Vereinigung von Macerations- und Deplacirungsverfahren die nahezu vollständige Erschöpfung der Materialien in nicht mehr

---

1) Pharm. Ztg. 1891, 201. 2) Pharm. Ztg. 1891, 464. 3) Apoth. Ztg. 1891, 684. 4) Pharm. Ztg. 1891, 460.

als 5—6 Stunden ermöglichen soll, hat M. H. Klein [1]) erfunden. Er empfiehlt seinen Apparat, besonders im Hinblick auf die im Deutschen Arzneibuche vorgeschriebene Herstellungsweise der Fluidextracte, und zwar zur Bereitung dieser sowohl, wie auch der Tincturen und der concentrirten Infusa, nicht minder auch zur Herstellung der eventuell heiss zu bereitenden Auszüge für Sirupe und Extracte. Im letzteren Falle wird der Apparat einfach durch einen um denselben geleiteten Dampfstrom erhitzt.

Als Vortheile seines Apparates nennt der Erfinder: 1. die kurze Dauer der Procedur, 2. die Ermöglichung gleichzeitiger Filtration der Extractflüssigkeit, 3. Vermeidung jeglichen Verdampfungsverlustes während der Maceration, Expression und Filtration und 4. fast völlige Erschöpfung der Substanz.

Der *Scheuer'sche Filtrireinsatz* (von Paulus und Thewaldt in Höhr zu beziehen) wird von J. Schweling [2]) als besonders einfach und praktisch empfohlen. Der Einsatz besteht aus stark verzinntem Eisendrahtgeflecht, welches Trichterform besitzt und in vier verschiedenen Grössen, die für sämmtliche Trichterformen passend sind, angefertigt wird. Beim Gebrauche verwendet man ein zweifach gefaltetes Quartblatt Filtrirpapier ohne Falten und legt dasselbe derartig in den Drahteinsatz, dass es allenthalben fest anliegt, stellt letzteren in einen beliebigen Trichter und beginnt nunmehr mit der Filtration in der Weise, dass man die Flüssigkeit stets an der doppelt gelegten Seite des Filtrums aufgiesst. Hat man es mit einem weichen Filtrirpapier zu thun, dann lege man noch zur Schonung der Spitze ein kleines, ebenso geformtes Filtrum unter.

Ein neuer *Einlagefiltrirtrichter*, von C. J. Loetschert & Co [3]) in Höhr, aus doppelt glasirter Steingutmasse hergestellt, besitzt einen äusseren im Winkel laufenden Rand und aussen laufende Stäbe, wodurch ein grosser Ablaufraum zum ausserordentlich raschen Filtriren gebildet wird. Der Trichter ist für alle Filtrationen anwendbar und leicht zu reinigen, auch ist ein Brechen des Papieres durch scharfe Stellen dabei gänzlich ausgeschlossen.

K. H. Werner [4]) in Kreischa in Sachsen erhielt das Patent auf einen *Filtrirtrichter*, in welchem das aus Schwamm bestehende Filtrationsmittel durch Niederschrauben eines, in einem durchbrochenen Einsatz auf und ab bewegbaren durchbrochenen Cylinder mehr oder weniger zusammengepresst werden kann, um so den Durchlauf der filtrirenden Flüssigkeit zu beschleunigen oder zu verlangsamen.

In ihrer ganzen Fläche *gehärtete Filter* bringen Schleicher und Schüll [5]) in verschiedenen Grössen in den Handel. Diese „gehärteten Filter" besitzen bei vorzüglicher Filtrirfähigkeit selbst im feuchten Zustande eine Härte und Unzerreissbarkeit, die der des Pergamentpapiers nahe kommt. Diese Filter ver-

1) L'Union pharmac. 1891. No. 7 durch Pharm. Ztg. 1891, 660. 2) Pharm. Ztg. 1891, 660. 3) Pharm. Ztg. 1891, 799. 4) Pharm. Ztg. 1891, 538. 5) Pharm. Centralh. 1891, 655.

tragen einen Druck von 2 bis 3 Atmosphären, halten die feinsten Niederschläge zurück und dienen besonders dazu, auf denselben grössere Mengen von Niederschlägen mit Hülfe der Saugpumpe auszuwaschen. Der Niederschlag kann im feuchten Zustande leicht abgeschabt werden, ohne dass sich Papierfasern mit ablösen, welche den Niederschlag verunreinigen; das Filter selbst kann, nachdem es in Wasser abgewaschen worden ist, wiederholt verwendet werden. Eine besonders beachtenswerthe Verwendung können die kleineren Formate dieser Filter bei quantitativen Bestimmungen finden, da man den Platinconus entbehren kann; ebenso sind sie zweckmässig als Unterfilter für grosse, leicht reissende Faltenfilter aus gewöhnlichem Filtrirpapier verwendbar. Die grössten mit Niederschlägen gefüllten Filter aus gehärtetem Filtrirpapier können, ohne zu zerreissen, vom Trichter gehoben werden.

An Stelle der leicht zerbrechlichen *Spritzflaschen* aus Glas verwendet Büchner [1]) solche von emaillirtem Eisen (M. Kähler und Martini); dieselben haben die Form der Erlenmeyer'schen Flaschen und sind mit einem Henkel versehen, welchen man für die Fälle, in denen das Wasser in der Spritzflasche erhitzt wird, mit starkem Bindfaden umwickelt.

B. Specieller Theil.

1. Metalloïde und deren anorganische Verbindungen.

Chlor.

Bei *Bestimmung des Gehalts an activem Chlor in Javelle'scher Lauge* durch Arsenitlösung und Zurückmessen mit Jodlösung fand B. W. Gerland [2]) oft, dass die Oxydation sehr langsam vor sich ging und dass die Lösungen um so ärmer an disponiblem Chlor zu sein schienen, je schneller die Titrirung zu Ende geführt wurde. Gleichzeitig untersuchte Laugen von anderer Herstellung zeigten das normale Verhalten. Auch bei dem Verhalten von Chlorkalk gegen organische Substanz traten ähnliche Unterschiede hervor, indem ein Präparat sehr rasch unter bedeutender Temperaturerhöhung bis zum Siedepunkte oxydirend wirkte, während ein anderes nur langsam oxydirte und die Temperatur nicht bis zu 40° steigerte, und dass Abkühlung eintrat, auch wenn noch Hypochlorit zugegen war. Zusatz einer kleinen Menge eines Kupfersalzes bewirkte, dass auch in letzterem Falle die Oxydation erheblich wurde und unter Temperatursteigerung fortging, bis alles Hypochlorit verbraucht war. Der Chlorkalk

1) durch Pharm. Centralh. 1891, 522. 2) durch Pharm. Centralh. 1891, 151.

und die Javelle'sche Lauge, welche langsamer wirkten, stammten aus einer nach dem Weldon-Process arbeitenden Fabrik, die schneller wirkenden aus einer, welche das Deacon'sche Verfahren anwandte. Es ist möglich, dass im letzteren Falle geringe Spuren von Kupfer mitgerissen und in das Präparat übergeführt wurden.

Zur *Bestimmung des Arsens in der rohen Salzsäure* empfiehlt M. Kretschmar [1]) folgendes Verfahren: Man neutralisirt die stark verdünnte Lösung annähernd mit Natriumcarbonat, versetzt mit etwas Ammoniak, giebt gelbes Schwefelammonium hinzu, übersättigt mit chemisch reiner Salzsäure und leitet unter Erwärmen im Wasserbade 2 Stunden lang einen starken Strom von Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit, nach welcher Zeit die Fällung, welche sonst 15—24 Stunden dauert, beendet ist. Das Schwefelarsen wird ausgewaschen, mit Kalilauge und Chlor oder vortheilhafter mit Kalilauge und Brom in Lösung gebracht, aus schwach saurer Lösung mit Ammoniak und Magnesiamixtur gefällt und als Magnesiumpyroarseniat bestimmt. Auch diese letztere Form der Bestimmung kann Anlass zur Ungenauigkeit der Resultate geben, da bei zu starkem Glühen die Gefahr des Entweichens von Arsen nicht ausgeschlossen ist, bei zu schwachem leicht ein Theil der Substanz sich der Umwandlung in Pyroarseniat entzieht. Man verfährt daher so, dass man, nachdem man das Absetzen der Magnesiaverbindung mittels Rühren mit einer steifen Federfahne befördert hat, nach dem Absetzen filtrirt, auswäscht, auf dem Filter mit sehr verdünnter Salpetersäure löst und in eine geräumige Platinschale filtrirt. Des Auswaschens kann nicht leicht zu viel geschehen, da das arsensaure Ammoniakmagnesium in Folge einer Art Mordantwirkung von der Filterfaser stark angezogen wird, weshalb man auch möglichst stickstofffreie Filter anwendet. Man dampft ein, trocknet, erhitzt kurze Zeit auf Rothgluth und wägt. —

St. Prauss [1]) empfiehlt zur *Bestimmung des Arsens in rohen Säuren,* besonders in *roher Schwefelsäure,* die übrigens von E. Reichardt in ähnlicher Form seit langer Zeit benutzte Methode, das Arsen mittels arsenfreien Zinks in Arsenwasserstoff überzuführen, letzteren durch titrirte Silbernitratlösung zu leiten und diese mit Rhodanammon zurückzutitriren. $12\,AgNO_3 + 3\,H_2O + 2\,AsH_3 = 12\,Ag + 12\,HNO_3 + As_2O_3$.

Ueber den *Nachweis von Arsen in der Salzsäure* s. auch *Arsen;* in *Eisen* s. unter *Eisen.*

Ueber den *Begriff der freien und gebundenen Salzsäure im Magensaft* von E. Salkowski [2]). Verfasser hat unter Mitwirkung von Nuneo Kumagara die von G. Klemperer in seiner Abhandlung „zur chemischen Diagnostik der Magenkrankheiten" (Zeitschr. f.

1) Chem. Ztg. 1891, 299 u. 300 durch Ph. Centralh. 1891, 439.
2) Aus dem chem. Labor. d. pathol. Instit. Berlin. (Separatabdruck.)

klin. Med. XIV, 1, 2) u. a. aufgestellte Behauptung, dass „alle chemischen zum Nachweis der Salzsäure im Magensaft angewandten Methoden („chemisch" im Gegensatz zu den Farbenreactionen mit Methylviolett gebraucht) die Salzsäure auch dann als frei vorhanden angeben, wenn sie in Wirklichkeit nicht ganz frei, sondern an Basen gebunden sei, dass somit die chemischen Methoden zum Nachweis der Salzsäure ungeeignet seien, da und insofern die Möglichkeit vorliegt, dass Basen im Magensaft vorhanden sind", einer Nachprüfung unterworfen, indem er sich dazu auch derjenigen Substanzen bediente, welche Klemperer zum Beweise seiner Ansicht benutzt hat, nämlich: die Amidosäuren der Fettsäurereihe, wie Glykokoll, Leucin und dann das Chinin. Es wurde zunächst durch Vorversuche festgestellt, dass bei Gegenwart von Leucin, Glykokoll und Alanin in Verdauungssalzsäure sich Fibrinflocken in allen Proben mit gleicher Schnelligkeit lösten. Die Verdauungssalzsäure wurde hergestellt, indem eine Salzsäure von 0,281 % HCl-Gehalt auf ein Liter verdünnt und der HCl-Gehalt wiederholt controllirt wurde, dann wurden mit 100 ccm derselben 2 g reinstes Pepsin einen Tag digerirt, die Mischung filtrirt und das Filtrat den 900 ccm wieder zugesetzt. Bei den quantitativen Versuchen wurden folgende Mischungen angesetzt: 1. eine Controllmischung von 100 ccm Verdauungsflüssigkeit und 10 g Fibrin; 2. dieselbe Mischung mit 1,256 g Leucin; 3. dieselbe Mischung mit 0,854 g Alanin. Die Verdauung in allen 3 Proben, welche sich in Kolben in einem Wärmeschrank befanden, schritt ganz gleichmässig vor, und war in allen nach 4 Stunden das Fibrin gelöst. Nach 18 Stunden wurden die Mischungen mit $^1/_4$-Normallauge neutralisirt und erhitzt, dadurch die Verdauung unterbrochen, und das nicht peptonisirte Eiweiss zur Ausfällung gebracht. Nach dem Erkalten wurden alle Mischungen sammt dem ausgefallenen Eiweiss zu 200 ccm aufgefüllt und durch ein trocknes Filter filtrirt. Je 50 ccm der verschiedenen Filtrate dienten zur Bestimmung des Trockenrückstandes, des Aschengehaltes desselben, des Stickstoffs nach Kjeldahl; aus dem Stickstoff wurde, event. nach Abzug des im Leucin und Alanin enthaltenen Stickstoffs, durch Multiplication mit 6,25 das peptonisirte Eiweiss (Albumosen + Pepton) berechnet. Da nun der Trockenrückstand nach Abzug der Asche kaum etwas anderes ist als peptonisirtes Eiweiss, so controlliren sich die Bestimmungen gegenseitig. Bei der Prüfung des Verhaltens von salzsaurem Chinin ergab sich bei der Filtration mit Lackmuspapier ein dem Klemperer'schen ganz entgegengesetztes Resultat. Klemperer hatte jedoch nicht Lackmuspapier, sondern eine Phenolphthaleïnlösung als Indicator angewendet, und erhielt Verfasser bei Anwendung dieser Lösung mit jenem übereinstimmende Resultate. Bei einer vergleichenden Prüfung mit den anderen gebräuchlichen Indicatoren, wie Rosolsäure, Methylorange durch eine Spur Säure roth und Kongoroth durch eine Spur Säure blau gefärbt, ergab sich, dass diese sich genau wie Lack-

mus verhielten, indem auch ihnen gegenüber eine Lösung von salzsaurem Chinin unzweifelhaft schwach alkalisch reagierte. Es nimmt demnach das Phenolphthaleïn unter den geprüften Farbstoffen eine Ausnahmestellung ein, und nur für dieses gilt dann der von Klemperer für das salzsaure Chinin aufgestellte Satz. Wenn man den Begriff „freie Salzsäure“ als gleichbedeutend mit „physiologisch-wirksam“ auffasst, so ergeben sich aus des Verfassers Untersuchungen folgende Resultate: 1. Verdauungssalzsäure, welche so viel Leucin oder eine andere Amidosäure gelöst enthält, dass man die Mischung als eine Lösung von salzsaurem Leucin etc. ansehen muss, enthält chemisch freie Salzsäure und ist physiologisch vollständig wirksam. Es sind daher diejenigen Methoden, welche in diesem Falle die Salzsäure als „freie“ nachweisen, als brauchbar und gut zu bezeichnen. Es sind: die Titrirmethode, die Cahn-, von Mering'sche Cinchoninmethode und jedenfalls auch die Sjöquist'sche. Von den qualitativen Reactionen giebt nach des Verfassers Ansicht die Methylviolettreaction ebenfalls ein richtiges Resultat, wenn man davon absieht, dass die durch salzsaures Leucin entstehende Bläuung einen leichten violetten Ton hat. Die Günzburg'sche Reaction führt dagegen zu einem falschen Resultat; 2. Salzsäure, die vollständig an eigentliche, alkalisch reagierende organische Basen, wie z. B. Chinin, gebunden ist und daher neutral bezw. alkalisch reagirt, hat natürlich unter keinen Umständen eine peptische Wirkung und erscheint auch beim Titriren (ausgenommen mit Phenolphthaleïn als Indicator) vollständig gebunden. Dagegen ergiebt die Sjöquist'sche Methode ein falsches Resultat, indem sie den grössten Theil dieser Salzsäure als frei erscheinen lässt; 3. Salzsäure, die so viel Chinin gelöst enthält, dass sie nur zur Hälfte gebunden ist, hat auch keine peptische Wirkung, sie ist also physiologisch unwirksam, obwohl sie chemisch zum Theil frei ist, und ist daher jede Methode, welche in diesem Falle freie Salzsäure nachweist, zu verwerfen, also sowohl die Titration als auch das Sjöquist'sche Verfahren, ferner die qualitative Methylviolett- und Günzburg'sche Reaction. In Bezug auf „die etwa bei der Milchsäuregährung und der Magenverdauung sich bildenden basischen Producte“, die Klemperer ebenfalls zum Beweise seiner Ansicht herangezogen, hat Verfasser keine Versuche angestellt; da sie nicht näher bekannt sind, kann derselbe Klemperer's Versuchen, welche nachweisen sollen, dass die supponirten Basen gleichfalls nicht im Stande sind, Salzsäure chemisch zu binden, eine Beweiskraft nicht zuerkennen. Schliesslich betont Verfasser, dass die an künstlichen Mischungen erhaltenen Resultate nicht zu der allgemeinen Schlussfolgerung berechtigen, dass die angewandten Methoden auch bei der Untersuchung des menschlichen Magensaftes unbrauchbar oder mangelhaft seien. So lange nicht nachgewiesen sei, dass in dem Magensaft Basen vorkommen können, welche alkalisch reagiren oder gar eine dem Chinin

analoge Einwirkung auf die Verdauungssalzsäure haben, beständen diese Methoden vollkommen zu Recht.

Eine neue quantitative Methode zur Bestimmung der freien Salzsäure des Magensaftes hat Ad. Jolles [1]) in Gemeinschaft mit F. Wallenstein ausgearbeitet, die den Vorzug vor den bisher angewandten Methoden besitzt, dass sie leicht ausführbar ist und zuverlässige Resultate liefert. Das Verfahren des Verfassers beruht auf der Titration der Salzsäure durch Normalalkali unter Anwendung von Eosin als Indikator, das Ende der Reaction wird durch spectroskopische Beobachtung ermittelt. Das Eosin giebt in neutraler Lösung im Spectrum zwei schwarze — in alkalischer Lösung stärker auftretende — Streifen im blaugrünen Theile, die durch wenige Milligramme freier Salzsäure zum Verschwinden gebracht werden, während mehrere Gramme organischer Säuren (Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure u. s. w.) diese Wirkung nicht hervorbringen. Als Indikatorlösung dient eine Lösung von 0,01 g Eosin in 100 cc Wasser, 1 cc dieser Lösung wird zu 100 cc der zu titrirenden Flüssigkeit gesetzt und die Titration in Gefässen mit planparallelen Wänden ausgeführt. Der Gehalt der untersuchten Flüssigkeit an mg Salzsäure wird nach der Formel: $x = n.a + c$ berechnet, wobei n die Anzahl cc der verbrauchten Lauge, a die mg Salzsäure, die von 1 cc Lauge gebunden werden, c eine Konstante bedeutet, die von der Dicke der Flüssigkeitsschicht und Concentration der Eosinlösung abhängt. Zur Bestimmung der Konstanten c muss der sog. spektroskopische Neutralitätspunkt festgestellt werden, d. h. diejenige Salzsäuremenge, welche nöthig ist, um die schwarzen Streifen im Spektrum eben auszulöschen. Verfasser gebrauchte hierzu bei einer 4 cc dicken Schicht (0,1 mg Eosin in 100 cc Wasser) 20 mg Salzsäure. Für ein und dasselbe Gefäss bleibt — die gleiche Stärke der Eosinlösung vorausgesetzt — die Konstante unveränderlich und unabhängig von der Intensität der Lichtquelle. Die oben besprochene Methode gestattet die Salzsäure bis auf 0,01 % genau zu bestimmen. Verfasser behält sich vor, demnächst eine Methode bekannt zu geben, nach welcher sich Salzsäurespuren im Magensaft nachweisen lassen und die auch quantitative Schätzung der Salzsäure zulässt (s. nachstehendes Referat).

Zur quantitativen Bestimmung der freien Salzsäure im Magensafte hat Ad. Jolles [2]) im Verein mit Wallenstein einen einfachen Apparat konstruirt, der vornehmlich dem Zwecke dient, unmittelbar am Krankenbette Aufschluss darüber zu geben, ob der Magensaft keine oder nur Spuren freier Salzsäure enthält, ob Salzsäure normal oder übermässig vorhanden ist. Der Apparat besteht aus einem planparallelen Fläschchen, 5 verschieden gefärbten Glasplatten, einem passenden Gestell zur Aufnahme der genannten Sachen. Ferner gehört noch dazu ein Gefäss mit Brillantgrünlösung (0,1 %), ein kleiner Trichter nebst mehreren

1) Pharm. Post 1891, 81. 2) Pharm. Post 1891, 445.

ausgewaschenen Filtern und eine Pipette von 0,5 cc Fassungsraum. Zur Ausführung des Versuches füllt man das planparallele Fläschchen bis zur Marke (10,5 cc) mit filtrirtem, farblosem Magensafte, fügt 0,5 cc Brillantgrünlösung hinzu, mischt die Flüssigkeit durch einmaliges Umkehren und stellt das Gefäss in die Mitte des Gestelles. Von den gefärbten Glasplatten wählt man die in der Farbe ähnlichsten aus, setzt sie links und rechts von dem Fläschchen in das Gestell und beobachtet gegen ein weisses Papier. Da die gefärbten Glasplatten den ihrer Farbe entsprechenden Gehalt an freier Salzsäure eingeschrieben tragen, so ist es leicht, durch Vergleich der Versuchsflüssigkeit mit den Platten den Salzsäuregehalt zu ermitteln. Die Methode beruht darauf, dass sehr geringe Mengen freier Salzsäure die dunkelblaugrüne Farbe des Brillantgrüns momentan in Hellgelb verwandeln, während sehr grosse Mengen organischer Säuren momentan auf die Farbenveränderung nur einen sehr geringen Einfluss haben. Den Farbentönen zwischen Blaugrün und Olivengrün entsprechen folgende Salzsäuremengen in Procenten:

blaugrün	= keine freie Salzsäure
smaragdgrün (ohne jeden blauen oder gelben Stich)	= Spuren bis 1 pro Mille
saftgrün	= 0,2 %
gelblich bis olivengrün	= 0,3 %
ölgelb	= 0,4 % und darüber.

Unerlässlich ist es bei der Salzsäurebestimmung, die Reactionsfarbe sofort unmittelbar nach dem Mischen zu bestimmen, da sie nach 3 bis 4 Minuten eine Veränderung erleidet. Bei Neubereitung der Farbstofflösung ist es rathsam, die Lösung zu vergleichen und auf die richtige optische Concentration einzustellen. Der oben besprochene Apparat ist durch Lenoir und Forster in Wien zu beziehen.

Die Bestimmung der freien Salzsäure im Magensaft hat Graffenberger [1]) zum Gegenstand einer Besprechung gemacht. Der Magensaft Gesunder enthält nach den Untersuchungen von v. Sohlern (Berl. klin. Wochenschr. 1887, No. 50) 0,22—0,28 % Salzsäure; dieselbe sinkt bei chronischem Magenkatarrh auf 0,08 bis 0,2 %, steigt bei Ulcus ventriculi auf 0,29 bis 0,41 %, während der Magensaft bei Carcinom freie Salzsäure nicht zu enthalten pflegt, sondern nach v. Noorden und Honigmann (Zeitschrift f. klin. Med. 1877, No. 13) sogar bedeutende Mengen absichtlich zugesetzter Salzsäure zu binden vermag. — Graffenberger bespricht zunächst die zum qualitativen Nachweis freier Salzsäure vorgeschlagenen Methoden, von welchen die von Uffelmann angegebenen Pflanzenfarbenreactionen heute wohl kaum noch angewandt werden. Unter den künstlichen Farbstoffen ist zu erwähnen das von Danilewski empfohlene Tropäolin, welches am besten in der von Boas (s. Jahresber. 1887. S. 207) angegebenen

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 392.

Weise angewendet wird. Ebenso bequem in der Anwendung, aber nicht so scharfe Resultate liefernd ist das Tropäolinpapier. Das Congoroth, ein ungemein scharfes Reagens auf freie Säure im Allgemeinen, ist für den Nachweis freier Salzsäure im Magensaft ziemlich unbrauchbar. Das herrliche Roth geht durch vorhandene Säuren in tiefes Blau, fast Schwarz über; eine Ausnahme hiervon macht Buttersäure. Man kann also nie mit Sicherheit bei der Bläuung des Congopapiers auf freie Salzsäure schliessen, sondern ist gezwungen, falls Bläuung erfolgt, noch mit völlig eindeutigen Reagentien auf Salzsäure zu prüfen. Von anderen künstlichen Farbstoffen ist Methylviolett der empfehlenswertheste; da aber auch organische Säuren, allerdings erst in stärkerer Concentration, die Reaction (Bläuung) auftreten lassen, ausserdem Peptone die Reaction unsicher machen, so giebt man zweckmässig dem Tropäolin oder einer der folgenden Reactionen den Vorzug. Mit dem von Mohr angegebenen rhodanirten Papier erhält man zufriedenstellende, jedoch nicht so scharfe Resultate wie mit dem Tropäolin. Die am wenigsten falsch zu deutende, nach Graffenberger's Meinung beste Reaction ist die ausserordentlich scharfe, von Günzburg (s. Jahresber. 1887 p. 207) angegebene Phloroglucinvanillinprobe. Empfehlenswerth und bequem ist auch die von Boas (s. Jahresber. 1888. S. 154) veröffentlichte Recorcinprüfung. — Von den quantitativen Methoden ist zunächst zu nennen das von Schmidt 1852 aufgestellte streng analytische Verfahren, welches jedoch für die Praxis unbrauchbar ist, da sie zu viel Zeit erfordert. Die von Cahn und Mering (s. Deusch. Arch. f. kl. Med. B. 39, S. 239) angegebene Methode ist gut, aber zu zeitraubend und kostspielig. Die von Seemann (Zeitschr. f. klin. Med. B. 5, S. 272) empfohlene Methode, eine Umarbeitung des von Hehner für den Nachweis von Mineralsäure im Essig angegebenen Verfahrens, ist handlich, die Resultate fallen jedoch zu hoch aus. Die in neuester Zeit von Jolles (Sitzungsber. d. K. Akademie d. Wiss. in Wien 1890, October) veröffentlichte Methode erfordert einen Spektralapparat, die Hoffmann'sche (Centralbl. f. klin. Med. 1889, No. 46) setzt das Vorhandensein eines Polarisationsapparates voraus. —

Graffenberger empfiehlt die von Sjöqvist (s. Jahresber. 1888. p. 153) angegebene Methode in der von Jaksch (s. Jahresber. 1889. p. 175) modificirten Form. Die Ausführung ist folgende: Der kolirte Magensaft wird mit absolut chlorfreiem Baryumcarbonat (erhalten durch Fällung von kalkfreiem Baryumchlorid aus ammoniakalischer Lösung mittels Ammoniumcarbonat und Auswaschen bis zur Entfernung des Chlors) unter Vermeidung eines allzugrossen Ueberschusses neutralisirt, das Gemisch wird sodann auf dem Wasserbade zur Staubtrockne gebracht, durch vorsichtiges Glühen die organische Substanz verbrannt (die organischen Baryumsalze gehen hierbei in Baryumcarbonat über) und durch wiederholtes Ausziehen mit heissem Wasser das gebildete Baryumchlorid in Lösung gebracht. Das Filtrat muss

farblos sein und darf nicht mehr als 100 cc betragen, da Baryumcarbonat in heissem Wasser nicht absolut unlöslich ist. Durch Schwefelsäure fällt man sodann im Filtrat den Baryt und bringt denselben nach gehörigem Auswaschen und Glühen als Baryumsulfat zur Wägung. Die der gefundenen Barytmenge entsprechende Menge Salzsäure berechnet man durch Multiplication mit 0,3133.

Katz[1]) titrirt das Baryumchlorid mit Chromsäure, wendet aber nicht das von Sjöqvist empfohlene Tetrapapier als Indikator an, sondern bedient sich einer ammoniakalischen Bleilösung zur Feststellung des Endpunktes. Die Reaction beruht darauf, dass die chromsauren Salze in ammoniakalischer und gleichzeitig Ammoniumchlorid enthaltender Lösung mit ammoniakalischer Bleilösung einen fleischfarbenen Niederschlag (von noch unbekannter Zusammensetzung) geben, der selbst bei grosser Verdünnung (1:3000) auftritt. Das Verfahren gestaltet sich wie folgt: Der filtrirte Magensaft (10 g) wird, wie bei Sjöqvist's Methode, in einer Platinschale mit einer Messerspitze reinen, chlorfreien Baryumcarbonats versetzt, zur Trockne verdampft, und der Trockenrückstand verkohlt und einige Minuten gelinde geglüht. Der durch Auslaugen der Asche mit heissem Wasser erhaltene Auszug wird mit einigen Tropfen einer Ammoniumchloridlösung versetzt und dann mit Ammoniak deutlich alkalisch gemacht; hierauf wird aus einer Bürette eine titrirte Lösung von Kaliumbichromat (8,0548 g in 1000 cc; 1 cc = 2 mg Salzsäure) so lange zugesetzt, bis die erwähnte Endreaction mit Bleilösung eintritt. Man bedient sich hierzu der Tüpfelmethode. Die Indikatorflüssigkeit wird durch Mischen von 5 Theilen Bleiessig mit 1 Th. Ammoniak am besten jedes Mal frisch bereitet, da das Gemisch nicht lange haltbar ist. Die angestellten Kontrolversuche ergaben gute Uebereinstimmung.

Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Salzsäure im Magensaft veröffentlichte J. Lüttke. Die bisher vorgeschlagenen Methoden beruhen alle auf der Ermittlung der sog. „freien Salzsäure". Mittels der Sjöqvist'schen Methode, welche im Uebrigen als die zuverlässigste gilt, wird nach Ansicht von Lüttke nur die gänzlich freie, also auch nicht mehr an die Eiweissstoffe gebundene Salzsäure ermittelt. Aus den Gründen, wie sie Lüttke entwickelt, geht hervor, dass es bei der Beurtheilung, ob genügend oder nicht genügend Magensaft secernirt ist, nur darauf ankommen kann, die gesammte secernirte Salzsäure zu bestimmen. — Der Lüttke'schen Methode, welche dieser Forderung gerecht werden soll, liegt folgendes Princip zu Grunde: Bestimmt man in einem Mageninhalte einerseits die gesammte vorhandene Chlormenge und andererseits diejenige Chlormenge, welche nach dem Verbrennen der organischen Antheile zurück-

1) Wien. med. Wochenschr. 1890, 2193 durch Pharm. Centralh. 1891, 165.
2) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 681.

bleibt, so ergiebt sich aus der Differenz beider Zahlen das Chlor, welches als Salzsäure vorhanden gewesen war. Abweichend von den bisher gebräuchlichen Methoden wird die Salzsäure direkt bestimmt, d. h. durch Ermittelung der in ihr enthaltenen Chlormenge, und zwar anlehnend an die Volhard'sche Methode der Bestimmung der Halogene und Cyan. Die Untersuchung zerfällt in die Bestimmung des Gesammtchlorgehaltes und in die Bestimmung der Chloride, letztere vom Verf. als „gebundenes Chlor" bezeichnet. — Erforderlich sind folgende Lösungen: 1. $^1/_{10}$-Normalsilberlösung. 17 g kryst. Silbernitrat in wenig Wasser gelöst und nach der Auflösung mit Salpetersäure (25 %) zu 1 L. ergänzt. 2. $^1/_{10}$-Rhodanammoniumlösung, 7,6 g $CNSNH_4$ im Liter enthaltend. Man löst 8 g Rhodanammonium in 1 L. Wasser, ermittelt den wahren Gehalt mit $^1/_{10}$-Silberlösung und stellt darnach ein. 3. Als Indikator Liquor Ferri sulfurici oxydati. — A. *Bestimmung des Gesammtchlors.* 10 cc des gut durchgeschüttelten unfiltrirten Magensaftes werden in einen Messkolben von 100 cc Inhalt gefüllt und das zum Abmessen des Magensaftes benutzte Kölbchen einige Male mit Wasser nachgespült; nach Hinzufügung von 20 cc der sauren $^1/_{10}$-Silberlösung wird geschüttelt und 5 Minuten stehen gelassen. Im Falle der Magensaft stark gefärbt ist, kann man denselben durch Zusatz von 5—10 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (15 = 1) entfärben, jedoch nicht eher, als alles Chlor bereits an Silber gebunden ist, da sonst das Permanganat auf die Salzsäure zersetzend einwirkt. Nach eingetretener Entfärbung setzt man etwa 1 cc Ferrisulfatlösung hinzu, füllt zu 100 cc auf, schüttelt um und filtrirt durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas. 50 cc des Filtrats werden dann in einem Becherglase mit $^1/_{10}$-Rhodanlösung titrirt. Berechnung des Gesammtchlorgehaltes: Die verbrauchten cc Rhodanlösung multiplicirt man mit 2 und zieht die gefundene Zahl von den angewandten cc Silberlösung (20) ab. B. *Bestimmung des „gebundenen" Chlors.* 10 cc des gut durchgeschüttelten unfiltrirten Mageninhaltes werden in einer Platinschale zur Trockne eingedampft, zweckmässig unter Benutzung einer nicht zu dicken Asbestplatte, welche man durch Gas oder eine Spiritusflamme erhitzt. Nach dem Eintrocknen der Flüssigkeit verbrennt man den Rückstand über der directen Flamme und zwar erhitzt man so lange, bis die Kohle nicht mehr mit leuchtender Flamme brennt; sehr starkes und andauerndes Glühen ist wegen der Flüchtigkeit der Chloride bei starker Rothglühhitze zu vermeiden. Die angefeuchtete Kohle zerreibt man mit einem Glasstabe, laugt mit 100 cc oder soviel warmen Wassers als nöthig (Prüfung mittels Silbernitrat) das Chlor aus, filtrirt, versetzt das gesammte Filtrat in einem Becherglase mit 10 cc Silberlösung und 1 cc Ferrisulfatlösung und titrirt mit Rhodanlösung. Berechnung des gebundenen Chlors durch Subtraktion der gefundenen cc Rhodanlösung von den angewandten cc Silberlösung. Berechnung der Salzsäure in 100 cc Mageninhalt: Vom Gesammtchlorgehalt aus-

gedrückt in cc $^1/_{10}$-Normallösung, wird der Gehalt an gebundenem Chlor abgezogen und die gefundene Zahl mit 0,00365 multiplicirt. — Die *Aciditätsbestimmung* sollte nach Lüttke nur neben der Salzsäurebestimmung ausgeführt oder ihr überhaupt wenig Wichtigkeit beigemessen werden. Will man nicht gänzlich von derselben absehen, so schlägt Verf. folgendes Verfahren vor: 20 cc des gut durchgeschüttelten unfiltrirten Magensaftes werden in einem 200 cc fassenden Messkolben mit 20 cc $^1/_{10}$-Normallauge versetzt und nach dem völligen Durchmischen bis zur Marke aufgefüllt. Zu 100 cc des Filtrats fügt man einige Tropfen Phenolphtaleïn und soviel $^1/_{10}$-Normalsalzsäure, bis die Röthung verschwindet. An weiteren 50 cc des Filtrats kann man sodann noch einen Kontrollversuch vornehmen. Die Berechnung der Acidität ergiebt sich durch Subtraktion der verbrauchten cc $^1/_{10}$-Normalsalzsäure von den angewandten cc $^1/_{10}$-Normallauge.

Brom.

Zur Prüfung von Brom macht die chemische Fabrik von Dr. L. C. Marquart[1]) in Bonn folgende Mittheilung. Versetzt man nach dem Abdunsten von 20 bis 30 g Brom auf dem Wasserbade den mit warmem Wasser aufgenommenen Rückstand mit Chlorbaryum oder Barytnitrat, so erhält man einen weissen Niederschlag, der vielfach als schwefelsaurer Baryt angesehen werden dürfte. Durch die leichte Löslichkeit desselben sowohl in Salzsäure wie in Salpetersäure ist die Anwesenheit von Schwefelsäure im Brom völlig ausgeschlossen. Die Zusammensetzung dieses Niederschlages war nicht festzustellen, da selbst beim Abdunsten grösserer Brommengen nur sehr wenig davon entstand.

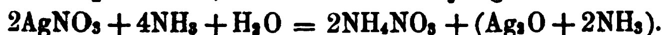
Bromwasserstoffsäure. Zur Darstellung von Bromwasserstoffsäure aus Bromkalium und Schwefelsäure geben W. Feit und K. Kubierschky[2]) folgendes Verfahren an. Es kommen zur Anwendung 100 g Bromkalium und 150 cc Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,41. Bromkalium und Schwefelsäure stehen hierbei in einem molekularen Verhältnisse von 1:2,6. Man übergiesst das grob gepulverte Bromkalium mit der Säure, erwärmt langsam unter öfterem Umschütteln bis zur Lösung des Salzes und destillirt dann. Die Flüssigkeit beginnt bei 126 bis 127° zu sieden; der Siedepunkt steigt langsam auf 150°, wobei fast die gesammte Bromwasserstoffsäure übergeht. Darauf geht der Siedepunkt rasch auf 200° herauf, wobei eine Spur Schwefelsäure mechanisch mit übergerissen wird. Hier wird die Destillation unterbrochen, da oberhalb 200 bis 250° nur noch sehr wenig HBr neben etwas H_2SO_4 übergeht. — Um die Bromwasserstoffsäure von der geringen Menge H_2SO_4 zu befreien und zugleich zu concentriren, wird sie der fraktionirten Destillation unterworfen. Hierbei geht anfangs verdünnte Säure über, dann unverändert eine Säure vom konstanten Siedepunkte 126°. Dieselbe enthält 48 % HBr, hat

1) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 131. 2) Chem. Ztg. 1891, 444.

das spec. Gewicht 1,49, ist vollkommen farblos, frei von Schwefelsäure, schwefliger Säure und freiem Brom.

Jod.

Zur Prüfung des Jods auf Chlor und Brom nach D. A. III. macht Th. Salzer [1]) folgende Mittheilungen. Es muss gebilligt werden, dass bei diesem Theil der Prüfung das Entfärben der wässerigen Lösung durch Natriumsulfit, wie es in Ph. G. II. vorgeschrieben war, weggefallen ist; im weiteren Verlauf der Untersuchung wird man aber selbst bei Anwesenheit von Chlor dieses nicht finden, wenn man nach dem Wortlaut der Vorschrift verfährt. Die Ph. G. II. verlangte „reichlichen", die Pharmakopöekommission des Vereins und das neue Arzneibuch dagegen „überschüssigen" Zusatz von Ammoniak; da nun die Flüssigkeit nicht sauer reagirt, wird man sehr geneigt sein, nur so viel Ammoniak anzuwenden, als zur Entfärbung nothwendig ist; das wäre aber zu wenig, weil das Ammoniak hauptsächlich zur Lösung des später etwa gebildeten Chlorsilbers dienen soll. Der Ausdruck „reichlich" wäre also besser stehen geblieben. Die Forderung der Ph. G. II. „Ausfällung mit Silbernitrat" ist, verschärft durch den Zusatz „mit überschüssiger" Silbernitratlösung, in das neue Arzneibuch übergegangen. Man hatte dabei natürlich nur die Ausfällung des Jod- und Chlorsilbers im Auge; es ist nicht bedacht worden, dass die ammoniakalische Flüssigkeit auch Silberoxyd ausfällt, und zwar letzteres so lange, bis alles Ammoniak theils an Salpetersäure, theils an Silberoxyd gebunden ist.



$$2AgNO_3 + 4NH_3 + H_2O = 2NH_4NO_3 + (Ag_2O + 2NH_3).$$

Hieraus folgt, dass die Flüssigkeit ihr Lösungsvermögen für Chlorsilber vollständig einbüsst, also auf keinen Fall bei dem nachfolgenden Säurezusatz getrübt werden kann, mag nun Chlor im Jod enthalten gewesen sein oder nicht. Es erscheint also geboten, bei der Prüfung von Jod auf Chlor- und Bromgehalt bestimmte Verhältnisse einzuhalten; wenn man dabei erwägt, dass ein Tropfen Silberlösung (1:19) schon genügt, um das in 10 cc Wasser lösliche Jod auszufällen, wäre etwa zu empfehlen: 10 cc der wässerigen Lösung mit 1 cc Ammoniak und 5 Tropfen Silberlösung zu versetzen, zu filtriren und dann anzusäuern. —

Nach Salzer ist es auch nothwendig, durch geeignete Versuche nachzuweisen, ob bei der Prüfung des Jods auf Jodcyan der Ersatz des früher vorgeschriebenen Natriumsulfits durch Natriumthiosulfat den Zweck der Prüfung erfüllen kann.

Th. Salzer [2]) hat weiterhin gefunden, dass der mit Silberlösung und überschüssigem Ammoniak versetzte Jodauszug meist kein klares Filtrat liefert, also auch kein sicheres Urtheil zulässt. Man verfährt zweckmässig in der Weise, dass man die wässerige Jodlösung mit überschüssiger Silberlösung ausfällt und kräftig

---

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 473. 2) Pharm.-Ztg. 1891, 36, 622.

umschüttelt; nach dem Absetzen kann man die überstehende Flüssigkeit vollständig abgiessen, den Niederschlag mit einer Mischung von 1 cc Ammoniak und 9 cc Wasser schütteln und dann die klar abgegossene oder filtrirte Lösung mit Salpetersäure übersättigen; bei Abwesenheit von Chlor oder Brom bleibt die Flüssigkeit vollkommen durchsichtig, also fast ganz klar.

Der frisch bereitete *Jodeisensirup* ist nach Th. Salzer[1]) ein sehr empfindliches *Reagens auf ätzende und kohlensaure Alkalien, Ammoniak* u. s. w. 1 Tropfen desselben genügt, um in 10 cc Flüssigkeit so geringe Mengen von Alkali durch gelbliche Färbung zu verrathen, wie sie sonst nur durch Phenolphtaleïn bezw. Nessler's Reagens nachweisbar sind. Die Reaction kommt dadurch zu Stande, dass das durch Alkali abgeschiedene sehr fein vertheilte Ferrohydroxyd alsbald in Ferrihydroxyd übergeht; nach längerer Aufbewahrung hört in Folge der Bildung von freier Jodwasserstoffsäure diese Empfindlichkeit auf.

Sauerstoff.

Sauerstoff. Zur Darstellung von Sauerstoff nach G. Kassner[2]) (D. R. P. No. 56985) wird entweder eine Mischung von Baryumsuperoxyd und Ferricyankalium oder anderen Ferricyansalzen mit Wasser übergossen oder Baryumsuperoxyd mit den Lösungen dieser Ferricyansalze in Wasser zusammengebracht. Als Nebenproduct entsteht Ferrocyanbaryum, welches wieder in ein Ferricyansalz zurückverwandelt wird.

Im weiteren Verlaufe seiner Studien über die Einwirkung von Baryumsuperoxyd auf Ferricyankalium fand G. Kassner[3]) zunächst — abgesehen davon, dass die verschiedenen Handelssorten des Baryumsuperoxyds nicht völlig gleichwerthig in ihrer Wirkung sind —, dass nicht alle Gemische von BaO_2 mit Ferricyankalium die berechnete und theoretisch mögliche Ausbeute an Sauerstoff geben, was seinen Grund darin zu haben scheint, dass sich in dem Gemische ein jedes Theilchen von BaO_2, nach dem Wasserzusatze, unter Entwickelung eines Theils seines Sauerstoffs mit einer Hülle von schwer löslichem Ferrocyankaliumbaryum umgiebt. Der Kern des BaO_2-Theilchens kann deshalb von der Ferricyankaliumlösung nicht berührt werden, und die Gasentwickelung hört auf. Eine befriedigende Ausbeute an Sauerstoff erhält man, wenn man statt des BaO_2 das Hydrat desselben anwendet; diese Mischung ist jedoch nicht haltbar, sie entwickelt schon beim Aufbewahren langsam Sauerstoff und drückt dadurch die Ausbeute herab. Verfasser wendet die Stoffe deshalb nicht als Gemisch an, sondern übergiesst zunächst das BaO_2 mit Wasser, so dass ein dünner Brei entsteht, und fügt, am besten nach einigen Stunden, nachdem das BaO_2 grösstentheils in das Hydrat übergegangen ist, das Ferricyankalium entweder in Form einer con-

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 622. 2) Pharm. Ztg. 1891, 428; siehe auch Jahresber. 1890, 205. 3) Zeitschr. f. ang. Chemie 1891, 170.

centrirten Lösung oder als grobes Pulver hinzu, je nachdem man eine langsamere oder raschere Entwickelung von Sauerstoff beabsichtigt. Zur Erlangung eines gleichmässigen Stromes von Sauerstoff empfiehlt Verfasser, den von Gawalowski vorgeschlagenen Apparat anzuwenden; derselbe besteht aus einer mit doppelt durchbohrtem Kork versehenen Gasentwickelungsflasche, durch deren einen Tubus ein an einem Glasstabe befestigter Glaseimer mit Siebboden auf- und niedergeschoben werden kann; der andere Tubus ist zur Aufnahme der Gasleitungsröhre bestimmt. In die Flasche bringt man die nöthige Menge BaO_2, das man mit Wasser zu einem gleichförmigen Brei anrührt, der Glaseimer nimmt das Ferricyankalium auf. Durch Eintauchen des Glaseimers in die Flüssigkeit löst sich ein Theil des Salzes und die O-Entwickelung beginnt; sie kann leicht unterbrochen werden durch Entfernen des Eimers aus der Flüssigkeit. Ein Zusammenbacken des BaO_2 innerhalb der Flüssigkeit ist zu vermeiden, der Flascheninhalt ist deshalb (namentlich anfangs) zuweilen umzuschütteln.

Kwasnik [1]) theilte die Beobachtung mit, dass auch *Eisenchlorid* mit Baryumsuperoxyd eine reichliche Sauerstoffentwickelung veranlasse, dass hier aber keine Reduction des Eisenchlorids stattfinde und demgemäss auch nur die Hälfte des Sauerstoffs des Baryumsuperoxyds frei werde. Bei weiterer Verfolgung dieses Verhaltens fand Kwasnik, dass alle löslichen und auch unlöslichen Oxydsalze und Oxydulsalze des Eisens sich gleich verhalten, doch wird bei den letzteren Salzen nur der vierte Theil des Sauerstoffs des Baryumsuperoxyds frei. Es stellte sich nun weiter heraus, dass, mit Ausnahme der Salze der Alkalien und alkalischen Erdmetalle, die Salze aller übrigen Metalle die gleiche Einwirkung auf Baryumsuperoxyd ausüben. Bei den Salzen des Quecksilbers, des Silbers und Goldes findet gleichzeitig die Reduction der letzteren zu Quecksilber, Silber und Gold statt. Das Platinchlorid scheint eine Ausnahme zu machen, es wird in seiner Lösung nicht reducirt. Ebenso verhalten sich seine Doppelverbindungen mit Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, welche mit Baryumsuperoxyd wohl Sauerstoff entwickeln, aber keine Reduction des Platinchlorids veranlassen. Diese tritt jedoch sofort ein in den Doppelverbindungen des Platinchlorids mit Metallchloriden, die für sich durch Baryumsuperoxyd zerlegt werden. So wird aus der Verbindung des Platinchlorids mit Silberchlorid durch Baryumsuperoxyd sofort reichlich Sauerstoff entwickelt und sowohl das Silber wie das Platin reducirt, wie man sich durch die Analyse leicht überzeugen kann. Chlorsilber allein wird auf diesem Wege ebenso leicht reducirt. Kwasnik beobachtete bei allen diesen Processen weder eine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd noch eine Entwickelung von Ozon.

---

1) Pharm. Ztg. 1891, 733.

Schwefel.

Zwei neue allotropische Modifikationen des Schwefels. Berthelot hat auf die beiden wesentlichen Modificationen des Schwefels hingewiesen, in welche alle anderen zurückgeführt werden können: auf die des oktaëdrischen und die des in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefels. Gelegentlich einer Studie über die Einwirkung von Salzäure auf Thioschwefelsäure fand R. Engel[1]) einen krystallisirten Schwefel, der unter dem Einfluss der Zeit nicht in oktaëdrischen Schwefel umgewandelt wird, wie die bisher bekannten krystallisirten Modificationen desselben, sondern in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel verwandelt wurde. — Zur Darstellung dieser Modification verfährt der Autor folgendermaassen: Mit zwei Volumen einer bei 25 bis 30° gesättigten Salzsäure, die auf ca. 10° abgekühlt ist, bringt er allmälig unter Umschütteln 1 Volum einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium zusammen. Chlornatrium scheidet sich aus und die in Freiheit gesetzte Thioschwefelsäure durchdringt die Flüssigkeit, die nach der Filtration noch ungefärbt erscheint. Bald wird die Lösung gelb und bevor sich noch Schwefel aus ihr abscheidet, wird sie mit einem gleichen Volum Chloroform geschüttelt, in welches die Gelbfärbung alsbald übergeht. Nach dem Abheben des Chloroforms krystallisirt aus demselben Schwefel in kleinen orange-, nicht citronengelben Rhomboëdern, die durchscheinend sind und eine grössere Dichte (2,135) als der oktaëdrische Schwefel haben. Nach 3 bis 4 Stunden nehmen sie an Volumen zu und gehen langsam in die unlösliche Modification des Schwefels über. Die Analyse der erhaltenen Krystalle ergab völlige Reinheit des Schwefels. Die zweite neue Modification wird erhalten, wenn Thioschwefelsäure mit der oben beschriebenen Salzsäure sich selbst überlassen wird. Der sich ausscheidende Schwefel vereinigt sich alsbald zu gelben Flocken, die abfiltrirt vollständig in Wasser löslich sind, und zwar mit gelber Farbe. Die Lösung zersetzt sich jedoch bald und scheidet gewöhnliche Schwefelmilch ab; auch die oben erwähnten gelben Flocken verlieren schnell ihre Wasserlöslichkeit.

Der Magnus'sche schwarze Schwefel ist nach Untersuchungen von Fr. Knapp[2]) *keine Modification des Schwefels,* überhaupt kein homogenes Product, sondern besteht aus zwei chemisch nicht verbundenen Bestandtheilen, aus Schwefel und einem Zersetzungsproduct des beigemischten Oeles. Dieses Zersetzungsproduct geht nicht direct aus dem Oele hervor, sondern aus einer Verbindung nach Art der Schwefelbalsame. Es ist ein schwefelhaltiges Verkohlungsproduct und enthält auch noch bestimmbare Mengen von Wasserstoff. Den Schwefel enthält der „schwarze Schwefel"

1) Bull. de la Soc. chimiq. de Paris T. VI, No. 1.
2) Journ. f. prakt. Chemie 1891, 305.

zweifellos in zwei verschiedenen Zuständen, nämlich einen Theil als integrirenden Bestandtheil des Verkohlungsproductes, einen anderen im freien Zustande. — Der chemisch nicht gebundene Schwefel ist eine besondere Modification, welche leicht in gewöhnlichen Schwefel umsetzbar ist, aber sonst ein abweichendes Verhalten von letzterem zeigt. Die Temperatur, bei welcher er dampfförmig wird, liegt bedeutend über dem Siedepunkte des gelben Schwefels. Der Dampf ist farblos. — Diese Schwefelmodification zeigt verschiedene interessante Erscheinungen, so z. B. den lichtblauen Farbenton, welcher beim Zusammenreiben des Magnus'schen Präparats mit aufgeschlossenem Kaolin eintritt, ferner die beim Eindampfen desselben mit Kalilauge und Salpeter als Ring im Tiegel erscheinende vollblaue Farbe. Die Fähigkeit, mit passenden Körpern eine blaue Farbe zu geben, hat dieser Schwefel mit dem aus Lösungen von Natriumschwefelleber sich abscheidenden Niederschlage gemein. Eine fernere Analogie besteht darin, dass in beiden der blaufärbende Schwefel stets in Gesellschaft eines anderen Körpers auftritt, dem er fest anhaftet, nämlich bei seinem Niederschlage aus Natriumschwefelleber mit Schwefeleisen, beim Magnus'schen Präparate mit schwefelhaltiger Kohle. — Knapp hält es für zweifellos, dass das blaue Ultramarin nichts weiter ist als ein durch diese Modification des Schwefels blau gefärbtes Silicat. Das seine Bildung einleitende Schwefelnatrium ist die Quelle erwähnter Modification, das aufgeschlossene Thonerdesilicat bietet mit der weit ausgedehnten adhärirenden Fläche, die ihn mit grösster Energie auf sich niederschlägt und ihm im Banne dieser kräftigen Adhäsion die Beständigkeit verleiht, das geeignetste Substrat für die Entwickelung der blauen Farbe. Rüttelt man an dem Bau dieses Mediums der Adhäsion, des Silicates, durch noch so verdünnte aufschliessende Säure, — so verschwindet das Blau unter Verwandlung in gelben Schwefel.

Schwefelsäure. Ueber die *Fabrikation rauchender Schwefelsäure durch Electrolyse* von Léon [1]).

Ueber die *Flüchtigkeit der Schwefelsäure bei gewöhnlicher Lufttemperatur* von A. Colefax [2]). Unter Bezugnahme auf eine frühere Arbeit von G. A. König, der beobachtete, dass sich in einem Exsiccator die über Schwefelsäure aufbewahrten Krystalle metallischen Eisens nach 9 Monaten mit einer weissen Kruste wasserfreien Ferrosulfats bekleidet, berichtet Verfasser folgendes: Das weisse, neutrale, krystallinische Phenylmethylfurfuran, welches sich an der Luft 3 Wochen lang gänzlich unverändert erhielt, wurde in einem völlig reinen Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt. Bereits nach 4 Stunden war es braun und etwas feucht und binnen 24 Stunden dunkelbraun und ganz und gar nass. Ein anderes Muster desselben Körpers wurde über Phosphorsäureanhydrid, ein drittes über Calciumchlorid aufbewahrt. In keinem der beiden letzteren Fälle zeigte sich eine Aenderung der

1) Chem. Ztg. 1891, 302. 2) Chem. News 1891, 179.

ursprünglichen Substanz. Gab man in den mit Calciumchlorid versehenen Exsiccator ein Gefäss mit einer Lösung von Schwefeldioxyd, so zeigte sich ebenfalls keine Aenderung. Eine solche wurde auch durch Stickoxyde nicht bewirkt. Das über H_2SO_4 aufbewahrte Phenylmethylfurfuran ist also demnach nicht durch gasförmige Verunreinigung der Säure mit SO_2 oder Stickoxyden verändert worden. (Freilich hat Verfasser anscheinend unterlassen zu untersuchen, ob eine actuelle H_2SO_4-Aufnahme seitens des Phenylmethylfurfurans stattgefunden hat.)

Schwefelwasserstoff. Zum *Nachweis* von Schwefelwasserstoff empfiehlt L. van Itallie[1]) die Paradiazobenzolschwefelsäure. Fügt man zu einer Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkali enthaltenden Lösung Kaliumhydroxyd und eine frisch bereitete Lösung von Paradiazobenzolsulfonsäure, so färbt sich die Flüssigkeit bei Anwesenheit von Spuren H_2S gelb, in Gegenwart von viel H_2S rothbraun; gleichzeitig entweicht Stickstoff.

Zur Aufbewahrung von Schwefelwasserstoffwasser hat Fiumi[2]) ein Gefäss konstruirt; dasselbe trägt um den ziemlich langen, mit Glasstöpsel verschlossenen Hals herum eine angescmolzene Glasschale, welche mit einer 4—5 mm hohen Schicht gleicher Theile Glycerin und Wasser bedeckt sein soll. In diese taucht man eine über den Stöpsel zu stülpende Glasglocke ein und bewirkt dadurch einen völligen Abschluss des Schwefelwasserstoffwassers von der Luft.

Stickstoff.

Salpetersäure. Eine neue Tabelle über die Volumgewichte der Salpetersäure verschiedener Concentration haben Lunge und Rey[3]) aufgestellt.

Zur Bestimmung der Salpetersäure; Experimentalvortrag, gehalten von Schneider[4]) auf der Apothekerversammlung in Liegnitz im Mai 1891. Verf. lenkt die Aufmerksamkeit auf eine von Carl Ulsch (Zeitschr. f. anal. Chemie 1891, 175) angegebene Methode, welche sehr günstige Resultate liefert. Ulsch hat die von Fr. Schultze im Jahre 1863 mitgetheilte Methode der „gasvolumetrischen Bestimmung der Salpetersäure durch Wasserstoffdefizit" in der Art modificirt, dass er nicht aus alkalischer, sondern aus schwefelsaurer Lösung die Wasserstoffentwickelung vornimmt, auch nicht mit Aluminium, sondern mit stark verkupfertem Eisenpulver arbeitet, welches er durch Zusatz von 20 cc einer 10 %igen Kupfervitriollösung zu 3 g Eisenpulver in gelinder Wärme unter Umschütteln darstellt und nach zweimaligem Abspülen mit warmem Wasser verwendet. Ferner legt er nicht eine bestimmte Gewichtsmenge des metallischen Eisens, sondern ein bestimmtes Volum der titrirten Schwefelsäure zu Grunde. Die Gründe, welche für den Verf. bei Vornahme dieser

1) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 366. 2) Zeitschr. f. anal. Chemie 1891, 227. 3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 166. 4) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 377.

Modificationen maassgebend waren, können hier als zu weit führend nicht wiedergegeben und müssen deshalb in der Abhandlung eingesehen werden. Der Gang der Untersuchung ist folgender: Man benutzt ein langhalsiges 25 cc bis 30 cc fassendes Kölbchen mit einem dreifach durchbohrten Kautschukstopfen, welcher 1) einen cylindrischen, etwa 25 cc fassenden Hahntrichter, dessen unteres, in eine feine Spitze ausgezogenes, hakenförmig umgebogenes Rohrende die aufgegossene Säure an der Wandung des Kolbenhalses hinunterfliessen lässt; 2) ein zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr, dessen längerer Schenkel bis fast den Boden (dicht oberhalb des verkupferten Eisens) hinabreicht, während der äussere, kürzere, nach unten gebogene Schenkel mit einem Kautschukquetschhahn verschlossen wird und nach beendigter Operation zur Entleerung des flüssigen Inhalts dient; 3) ein einfaches, rechtwinkelig gebogenes Gasableitungsrohr trägt. An diesem letzteren wird das Kölbchen durch einen langen Kautschukschlauch mit engem Lumen mit dem Azotometer verbunden. (Der Apparat ist in Zeitschr. f. anal. Chemie 1891, 186 abgebildet). — Man bringt nun durch den Hahntrichter 10 cc Normalschwefelsäure in das bereits mit dem verkupferten Eisen beschickte Kölbchen, spült den Trichter zweimal mit je 5 cc $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure nach, verdrängt durch das entwickelte Wasserstoffgas die Luft aus dem Apparate (unter Zuhülfenahme des Hahnes am Soxhlet'schen Rohraufsatze) und entleert darauf das Kölbchen wieder mittels des Bodenrohres. — Nachdem so alle Luft entfernt und das Maassrohr auf Null eingestellt worden, giebt man die gemessene salpeterhaltige Flüssigkeit durch den Hahntrichter in das Kölbchen und spült zweimal mit je 10 cc $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure nach. Man schüttelt um, erwärmt darauf das Kölbchen im Wasserbade von 75° C. eine Minute, schüttelt wieder um, bringt nochmals eine Minute in das Warmbad, nach deren Ablauf man anhaltend kräftig schüttelt, nun stellt man das Kölbchen ins Temperirbad bis zum genauen Ausgleich der Temperatur und liest dann nach Einstellung des Azotometers ab, indem man zunächst das Volum der angewendeten salpeterhaltigen Lösung plus der 20 cc $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure in Abzug bringt. Durchschnittlich ist das (ohne Zusatz von Salpeter) freiwerdende, 20 cc $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure äquivalente Volum Wasserstoff = 22,11 cc (bei 0° C. und 760 mm Barometer). Von diesem Volum wird das nach Zusatz von Salpeter ermittelte Volum Wasserstoff in Abzug gebracht und in der Differenz — im Defizit — diejenige Menge Wasserstoff gefunden, welche zur Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak erforderlich war, und daraus die Zahl für die Salpetersäure berechnet. Pro 1 mg Kaliumnitrat beträgt das Wasserstoffdefizit 1,106 cc (bei 0° C. und 760 mm Barometer). — Die Resultate zeigen gute Uebereinstimmung; das im Kölbchen zurückbleibende verkupferte Eisen reicht für etwa 20 Bestimmungen nacheinander aus, es kann daher bei Vorbereitung einer grösseren Anzahl concentrirter salpeterhaltiger

Trinkwässer sofort zur nächsten Bestimmung geschritten werden, doch darf die Concentration der zu untersuchenden Salpeterlösung nicht grösser sein, als einem Gehalte von 15 mg pro Versuch entspricht.

Tafel des specifischen Gewichtes der Salpetersäure nach G. B. Squires [1]). Der Procentgehalt an reiner HNO_3 wurde vermittelst einer auf Oxalsäurelösung genau eingestellten Sodalösung ermittelt.

Procentgehalt an HNO_3.	Spec. Gewicht bei 15° C.	Procentgehalt an HNO_3	Spec. Gewicht bei 15° C.
1	1,00581	26	1,15869
2	1,01136	27	1,16660
3	1,01713	28	1,17371
4	1,02286	29	1,18073
5	1,02851	30	1,18830
6	1,03439	31	1,19552
7	1,04019	32	1,20276
8	1,04592	33	1,20635
9	1,05234	34	1,21300
10	1,05746	35	1,22013
11	1,06330	36	1,22675
12	1,06951	37	1,23347
13	1.07581	38	1,23980
14	1,08126	39	1,24510
15	1,08843	40	1,25235
16	1,09500	41	1,25850
17	1,10102	42	1,26475
18	1,10725	43	1,27125
19	1,11321	44	1,27785
20	1,12024	45	1,28450
21	1,12714	46	1,29110
22	1,13349	47	1,29780
23	1,13890	48	1,30443
24	1,14460	49	1,31101
25	1,15164	50	1,31722

Die Tafeln von Ure und J. Kolb beruhen auf anderem Verfahren und sollen durch obige an Genauigkeit übertroffen werden.

Liquor Ammonii caustici. Bezüglich der *Prüfung des Salmiakgeistes auf Kohlensäure* durch Vermischen mit Kalkwasser macht J. Hertkorn [2]) die Mittheilung, dass oft der Salmiakgeist die Prüfung aushält bezw. nur eine sehr geringe Trübung zeigt, weil die Kohlensäure nicht als Ammoncarbonat vorhanden ist, sondern die Bildung von carbaminsaurem Ammonium stattgefunden hat. Die Reaction tritt dann aber auf beim Kochen der Mischung. Er schlägt deshalb folgende Prüfungsmethode vor: „Ein Gemisch aus gleichen Theilen Salmiakgeist und Kalkwasser darf nach dem Aufkochen nicht getrübt werden (eventuell nur eine sehr schwache Trübung zeigen".

1) The Ph. Era 1891, Vol. 5, 6.

2) Chem. Ztg. 1891, 1493.

Phosphor.

Eine neue Modification des Phosphors wurde von H. M. Vernon[1]) durch rasche Abkühlung geschmolzenen Phosphors unter seinen Erstarrungspunkt erhalten; dieselbe krystallisirt nicht im oktaëdrischen, sondern im rhombischen System. Während der oktaëdrische Phosphor bei 44,3° schmilzt, schmilzt die rhombische Modification erst gegen 45,3°, die Dichte des ersteren ist bei 13° = 1,8177, die der letzteren = 1,8272, ersterer hat zudem auch noch eine weit grössere specifische Wärme. Der Erstarrungspunkt liegt für beide Varietäten bei 43,8° C. Mit Recht ist von anderer Seite betont worden, ob die angeführten kleinen Unterschiede dazu berechtigten, eine dritte Modification des Phosphors aufzustellen.

Das Verfahren zur gleichzeitigen Fabrikation von rothem und gelbem Phosphor nach H. Wing[2]) (Patent) besteht darin, dass man ein Gemisch aus reinem Phosphat und einem Silikat durch eine reducirend wirkende Flamme calcinirt, wodurch Phosphorsäureanhydrid ausgetrieben und zugleich reducirt wird. Die Dämpfe leitet man durch eine auf 260° erhitzte Kammer, in welcher sich der rothe Phosphor niederschlägt, und weiter durch mit Wasser beschickte Behälter, in denen der gelbe Phosphor sich condensirt.

Phosphorsäure. Behufs volumetrischer Bestimmung der freien Phosphorsäure durch Titration mit Normalalkali hat Chas. O. Curtman[3]) das Verhalten verschiedener Indikatoren bei dieser Reaction einer vergleichenden Prüfung unterzogen. Die Phosphorsäure bildet bekanntlich drei Reihen von Salzen; einige Indikatoren wie Kongoroth, Methylorange und, Cochenille, zeigen die Bildung des primären Salzes an, Phenolphthaleïn die des sekundären, mit tertiären Salzen geben alle geprüften Indikatoren eine alkalische Reaction. Als Untersuchungsobject diente eine Phosphorsäure, die in 10 cc genau 0,98 g H_3PO_4 enthielt. 10 cc dieser Säure verlangten bei Anwendung von Phenolphthaleïn 20 cc N-Alkali zur Sättigung, die Rothfärbung wird durch einen sehr geringen Ueberschuss von Alkali hervorgerufen, während reines sekundäres Phosphat auf diesen Indikator ohne Einfluss ist. Methylorange (Tropäolin D) erfordert nur 10 cc N-Alkali. Beim geringsten Ueberschuss von Alkali tritt der Umschlag sehr scharf ein. Kongoroth in wässeriger Lösung wird durch freie Phosphorsäure als blauer Niederschlag gefällt, der beim Zufügen von 10 cc N-Alkali unter Umschütteln plötzlich in eine durchsichtige gelbrothe Lösung übergeht. Cochenilletinctur erfordert gleichfalls 10 cc N-Alkali, doch ist der Farbenumschlag nicht so scharf wie bei den vorhin genannten Indikatoren. Alle übrigen vom Verfasser in den Bereich der Untersuchung gezogenen Indikatoren

---

1) Chemical News 1891, 63, 81. 2) durch Pharm. Centralh. 1891, 426. 3) Americ. pharm. Rundsch. 1891, 53.

sind für den genannten Zweck nicht brauchbar, da die Farbenübergänge nicht scharf genug sind.

Arsen.

Als Beweis dafür, dass die *Arsenprüfung des Deutschen Arzneibuches (III.)* ungenau ist und falsche Beurtheilung zulässt, führt die chemische Fabrik von Dr. L. C. Marquart [1]) (Bonn) folgende Beispiele an: Eine Probe Zinkoxyd, nach obiger Methode geprüft, ergab keinen Arsengehalt; im Marsh'schen Apparat zeigte sich dagegen nach kurzer Zeit ein erheblicher Arsenspiegel. — Umgekehrt zeigte sich bei einer Probe Wismuthsubnitrat im Marsh'schen Apparat selbst nach langem Einleiten kein Arsen, während bei der Prüfung nach dem Arzneibuch sofort eine Gelbfärbung der Lösung eintrat und nach ungefähr $^1/_2$stündigem Stehen sogar schwarze Flocken sich absetzten; eine Reaction, welche sicher nicht von einem Arsengehalt herrührt, vielmehr auf einer Abscheidung — Reductionsvorgang — von metallischem Wismuth beruht. Diese Reduction wiederholte sich innerhalb mehrerer Wochen öfters; filtrirte man nämlich vom ausgeschiedenen Wismuth ab, so wurde die Flüssigkeit nach 2 bis 3 Tagen wieder schwarz, nach ungefähr 8 Tagen zeigte sich ein Bodensatz, welcher sich nach weiteren 8 Tagen zusehends vermehrt hatte.

Die Bettendorf'sche Arsenreaction des Deutschen Arzneibuches hat H. Warnecke [2]) zum Gegenstand einer eingehenden Besprechung gemacht. Die Angaben von Clessler (Südd. Apoth.-Ztg. 1890, No. 50), er habe in mit einem halben Tropfen Liq. Kalii arsenicosi versetzten Säuren keine sicher wahrnehmbare Farbenreaction beobachtet, auch entstehe in einem Tropfen des Liquors nach Vermischen mit 3 cc Zinnchlorürlösung eine so lichte Färbung, dass man darüber streiten könne, ob dieselbe blassgelblich oder gelblich sei, sind nach Warnecke für das nach dem Arzneibuch bereitete Reagens nicht zutreffend; für letzteres sind nach ihm 0,25 mg arseniger Säure die Grenze des bestimmt Nachweisbaren. Warnecke hält die Darstellungsmethode der Zinnchlorürlösung für wenig befriedigend. Die bei Anstellung der Reaction beobachteten störenden Färbungen sind begründet durch zu hohe Concentration der Zinnchlorürlösung, welche das Salzsäuregas nur sehr locker gebunden hält und für neu einzuführende feste Körper eine ungenügende Lösungskraft besitzt. Nach dem Verf. ist es unbedingt erforderlich, beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff den Brei aus 5 Theilen Zinnchlorür und 1 Theil Salzsäure mit Eis oder einer Kältemischung gut zu kühlen, damit so viel Gas absorbirt wird, dass eine rauchende Flüssigkeit entsteht. Schon geringe Wärmezufuhr, z. B. wenn man die Hand um das Gefäss mit dem fertigen Reagens legt, genüge, um das Gas reichlich in Perlen entweichen zu lassen. Ein solcher Verlust an Salzsäure, der namentlich im Sommer nicht zu vermeiden sei, genüge aber,

1) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 62, 181. 2) Pharm. Ztg. 1891, 36, 167.

um das Reagens trotz des hohen Gehaltes an reducirender Substanz aus Mangel an Salzsäure unbrauchbar zu machen. Auch in der blassgelblichen Färbung erblickt Warnecke bei einem Reagens, mit welchem man Braunfärbungen hervorrufen will, welche sich je nach dem Grade der Verunreinigung durch Arsen bis ins Gelbe abtönen können, einen grossen Nachtheil. Auch der Umstand, dass sich zur Prüfung gelangende feste Körper, wie z. B. Zinkoxyd, Calciumphosphat, nicht vollkommen oder dauernd in dem Reagens lösen, hält Warnecke für störend. Er schlägt deshalb zur Vermeidung der von ihm hervorgehobenen Uebelstände an Stelle der officinellen Zinnchlorürlösung eine Lösung von 1 Theil krystallisirten Zinnchlorürs in 2 Theilen stark rauchender, 38 bis 40 %iger Salzsäure (1,19 bis 1,20 spec. Gewicht) vor. Auf 1 g oder 1 cc der zu prüfenden Substanz verwendet er 5 cc dieser Zinnchlorürlösung. Die Beobachtungsdauer will Verf. auf 15 Minuten beschränkt wissen. Die Lösung des Zinkoxyds und von Calciumphosphat in dem so beschaffenen Reagens soll eine vollständige, die des Wismuthoxyds aus Wismuthnitrat nur blassgelblich, die Mischung mit Eisenchlorid nur schwach grünlich sein, während Wismuthoxyd sich in der Sol. Stanni chlorat. des Arzneibuches mit citronengelber Farbe löst und Liq. Ferri sesquichl. sich mit diesem Reagens mit grüner Farbe mischt, wodurch es nach Angabe von Warnecke unmöglich ist, eine eintretende Bräunung zu beobachten. Zweckmässig ist es, die zu prüfende Substanz mit der Zinnchlorürlösung bis zum Kochen zu erhitzen, da dann augenblicklich die gewünschte Reduction eintritt, welche sich in der Kälte nur sehr langsam vollzieht; nur bei Wismuthsubnitrat und Liq. Ferri sesquichlorati ist eine Erwärmung nicht empfehlenswerth, da in der Hitze die Färbung beider Lösungen bedeutend zunimmt, beim Abkühlen allerdings auf das ursprüngliche Maass zurückgehend. Der Wirkungswerth dieser farblosen Zinnchlorürlösung steht demjenigen der Marsh'schen Arsenprobe völlig gleich. Warnecke warnt zum Schluss davor, geringen Gelbfärbungen irgendwelche Beachtung zu schenken; vielmehr kann nur eine ausgesprochen bräunliche Färbung auf Arsen bezogen werden.

O. Sautermeister[1]) bemerkt, dass das Bettendorf'sche Reagens, nach der Vorschrift der Pharm. Germ. III. hergestellt, eine gelbliche Flüssigkeit darstellt, in welcher sich sehr geringe Farbenveränderungen kaum wahrnehmen lassen (? B.), und schlägt deshalb vor, das Reagens in der bisher üblichen Weise durch Lösen von 1 Theil Zinnchlorür in 2 Theilen Salzsäure (spec. Gewicht 1,190) herzustellen; man erhält auf diese Weise eine farblose Flüssigkeit, in welcher sich Farbenveränderungen sehr leicht erkennen lassen und welche exacter wirkt wie das Reagens der Pharm. Germ. III. Noch der Nachweis von $^1/_{100}$ mg arseniger Säure soll nach Sautermeister mit diesem Reagens möglich sein,

1) Südd. Apoth.-Ztg. 1891, 31, 178.

von welchem er statt der vorgeschriebenen 3 cc stets 5 cc anzuwenden empfiehlt. Die von der Pharm. Germ. III vorgeschriebene Prüfungsdauer von einer Stunde lässt sich dadurch vermeiden, dass man das Reactionsgemisch zum Sieden erhitzt, etwa vorhandenes Arsen wird hierbei sofort durch Färbung der Flüssigkeit erkennbar.

Ueber einige Reactionen mit Liquor Stanni chlorati Pharm. Germ. III. berichtete Hans Will[1]). Zur Darstellung des genannten Reagens waren — und zwar jede für sich — zwei verschiedene Sorten Zinnchlorür (eine mit sehr schwachem, eine andere mit sehr starkem Schwefelsäuregehalt) verwendet worden. In der mittels der letztgenannten Zinnchlorürsorte bereiteten Lösung konnte nachher ein schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff beobachtet werden, welcher allmälig zunahm und nach 5 Monaten sich sehr stark bemerkbar machte. Dass hier eine Reduction der Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff stattgefunden hatte, konnte durch entsprechende Versuche nachgewiesen werden. Die mit dem schwach schwefelsäurehaltigen Zinnchlorür hergestellte Lösung roch zwar nicht merklich nach Schwefelwasserstoff, letzterer konnte jedoch ebenfalls (durch Bleiacetatpapier) nachgewiesen werden; eine Reduction hatte also auch hier stattgefunden. Mit dieser eigenthümlichen Reduction von Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff mittels conc. salzsaurer Zinnchlorürlösung brachte Will die früher von ihm — und ähnlich von der chemischen Fabrik von Dr. C. L. Marquart — beobachtete Reaction in Zusammenhang, dass man nämlich nach dem Schütteln des Glührückstandes von Wismuthsubnitrat mit Zinnchlorürlösung eine Gelbfärbung erhält, während sich aus der Lösung allmälig dunkle Flocken ausscheiden. Will fand nun, dass Wismuthoxyd in Liq. Stanni chlorati, der nur Spuren von Schwefelwasserstoff enthält, sich mit gelber Farbe löste, dass sich aber auch nach achttägigem Stehenlassen aus dieser Lösung kein dunkler Niederschlag abschied, sondern dass sich nur allmälig farblose Krystalle von Wismuthsalz absetzten. Schüttelte man dagegen ca. 0,7 g Wismuthoxyd mit relativ wenig stark nach Schwefelwasserstoff riechender Zinnchlorürlösung, so erhielt man einen völlig dunklen Niederschlag von Wismuthsulfid. Derselbe verschwindet wieder auf Zusatz von viel Zinnchlorürlösung, tritt aber nach dem Hinzufügen von Wasser im Verein mit Zinnsulfür wieder hervor. Ca. 6 Monate zuvor erhielt Will mit demselben Reagenze, wie bereits erwähnt, nicht sofort eine Bräunung, freilich hatte der Schwefelwasserstoffgehalt der Zinnchlorürlösung inzwischen sehr erheblich zugenommen. — Uebrigens konnte Verf. bei der Einwirkung eines nur Spuren Schwefelwasserstoff enthaltenden Liquor Stanni chlorati auf Wismuthoxyd niemals einen dunklen Niederschlag, wie ihn Marquart (s. oben) erhalten hat, beobachten.

1) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 143.

Die von verschiedenen Seiten, so von Brenstein (Ph. Ztg. 1890, 35, 759), Clessler (Südd. Apoth.-Ztg. 1890, No. 50), L. C. Marquart (siehe oben), H. Warnecke (desgl.) und Will (desgl.) bezüglich der (Bettendorff'schen) Arsenprobe des Deutschen Arzneibuches gemachten Einwände und Beobachtungen veranlassten H. Beckurts und Heydecke[1]), diese Probe auf ihren Werth zu prüfen. Die Herstellung der Zinnchlorürlösung von erwünschter Stärke, 1,90 spec. Gewicht, vollzog sich bei wiederholter Darstellung ohne Schwierigkeit, namentlich wenn die Sättigung mit Chlorwasserstoff unter Druck ausgeführt ward; auch liess die Herstellung einer richtig bereiteten Lösung nichts zu wünschen übrig. Die in dickeren Schichten blassgelbliche Färbung der Zinnchlorürlösung wirkte in keiner Weise störend, da sie bei Benutzung von Probierröhren von 20 mm Weite und Verwendung von im ganzen 4 cc Flüssigkeit nicht mehr wahrnehmbar ist. — Was die Empfindlichkeit der Reaction anbelangt, so konnte in je 1 cc bezw. 1 g Acidum aceticum, Acidum aceticum dil., Acidum hydrochloricum, Acidum phosphoricum, Acidum sulfuricum, Bismuthum subnitricum, Calcium phosphoricum, Glycerinum, Liquor Ferri acetici, Magnes. sulfuricum, Natrium sulfuricum, Tartar. stibiatus, Zincum oxydatum — genau nach Vorschrift des Arzneibuches geprüft, $^1/_{10}$ mg arseniger Säure durch schwache, $^2/_{10}$ mg durch starke braune Trübung erkannt werden; geringere Mengen, z. B. 0,01 mg, 0,001 mg Arsentrioxyd dagegen nicht mehr. Die grünliche Farbe der Mischung von 1 cc Liq. Ferri sesq. mit 3 cc Sol. Stanni chlorati war in keiner Weise für den Verlauf der Reaction störend. Auch in der goldgelben Lösung des durch Glühen des Bismuth. subnitricum gewonnenen Wismuthoxyds in der Zinnchlorürlösung lassen sich die angegebenen kleinen Mengen Arsen anstandslos erkennen, aber trotzdem scheint die Prüfung des Wismuthsubnitrats auf Arsen nach der Bettendorff'schen Methode nicht angängig, da mit den meisten zur Untersuchung gelangenden, mittels der Marsh'schen Methode als arsenfrei erkannten Präparaten eine mehr oder minder starke bräunliche Trübung in Folge Abscheidung dunkler Flocken erhalten wurde, welche somit unmöglich von Arsen herrühren konnten. Wahrscheinlich ist diese Ausscheidung, wie auch Gehe & Co. (Handelsber. 1891, April 45) mittheilen, durch den Gehalt des Wismuths an Selen und Tellur, welcher den an Arsen oft erheblich übersteigen soll, bedingt. Es dürfte deshalb wohl angezeigt sein, den Marsh'schen Apparat zur Prüfung auf Arsen bei Bismuth. subnitric. heranzuziehen, falls die Pharmakopöemethode durch Eintritt brauner Färbung das Präparat verdächtig erscheinen lässt. — Die von Warnecke vorgeschlagene Lösung war auch in dicker Schicht farblos und besass ohne Zweifel den Vorzug leichter und schneller Darstellung, auch fand bei Calciumphosphat und Zinkoxyd vollständige Lösung statt. Dagegen hat eine Reihe von Versuchen

1) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 448.

ergeben, dass die Warnecke'sche Lösung den wirklichen Arsengehalt nicht mit der Schärfe erkennen lässt, als die Lösung des Arzneibuches (es konnten erst $^{3}/_{10}$ mg Arsentrioxyd mit derselben Deutlichkeit nachgewiesen werden.) Das Ergebniss der geschilderten Versuche lässt sich kurz dahin zusammenfassen: Die Arsenprobe des Arzneibuches gestattet noch den Nachweis von 0,1 mg arseniger Säure in 1 g bezw. 1 cc der zu prüfenden Präparate mit aller Sicherheit und giebt nur bei Bismuthum subnitricum zweifelhafte Werthe.

K. Imendörffer[1]) empfiehlt, das *Arsenreagens des Arzneibuches* in Form folgender Mischung anzuwenden: Man löst 1 Th. Zinnchlorür in 3 Th. 30 %iger Salzsäure und fügt unter starker Abkühlung 1 Th. conc. Schwefelsäure hinzu. Diese Mischung zeigt folgende Vortheile: 1) Dieselbe ist aus arsenfreien Materialien dargestellt völlig farblos; aber auch aus arsenhaltigen rohen Materialien bereitet scheidet sie das Arsen in kurzer Zeit völlig ab und kann dann klar abgegossen werden; 2) die zu prüfenden Stoffe geben mit derselben, ausgenommen Calciumphosphat, in dem vom Arzneibuch angegebenen Verhältnisse, klare Mischungen; 3) die Reductionsfähigkeit ist eine so kräftige, dass ein Erwärmen überflüssig ist; ausserdem vermindert sich dieselbe nicht so leicht durch Abdunsten von Chlorwasserstoff.

O. Curtman[2]) hat die *Methoden des Arsennachweises,* die für die pharmaceutische Praxis in Betracht kommen, einer vergleichenden Prüfung auf ihre Empfindlichkeit unterzogen; die Resultate sind in nebenstehender Tabelle übersichtlich zusammengestellt. Berücksichtigung fanden: 1) Schwefelwasserstoff. Ein Reagensglas wurde mit der Arsenlösung von bekanntem Gehalt und einem Tropfen Salzsäure beschickt, mit H_2S-Gas gefüllt und durch Schütteln gemischt. 2) Hume's Probe. 1 g $AgNO_3$ wurde in wenig Wasser gelöst, NH_3 zugesetzt, bis der zuerst entstandene Niederschlag gerade wieder gelöst war, und zu 10 cc mit Wasser verdünnt. Zu 1 cc der Arsenlösung wurden 0,2 cc der Silberlösung gesetzt. 3) Scheele's Probe. Von der 10 % $CuSO_4$ enthaltenden Lösung wurden je 0,2 cc zu jeder Reaction benutzt. 4) Bettendorff's Probe. Eine gesättigte Lösung von $SnCl_2$ in höchst concentrirter Salzsäure wurde unter verschiedenen Bedingungen einem gleichen Volum (1 cc) der Arsenlösung zugesetzt. 5) Fleitmann's Probe. In einer langen Probierröhre wurde 1 cc der Arsenlösung mit 4 cc Kalilauge (10 %) gemischt und ein Stückchen Zink (1 g) zugegeben. Das offene Ende der Röhre wurde mit einer Kappe von Fliesspapier geschlossen und darauf ein Tropfen Silberlösung (gesättigte Lösung von Silbernitrat in Wasser, welches mit etwas Salpetersäure angesäuert ist) gegeben. Die Röhren wurden aufrecht in ein Kästchen mit heissem Sand

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 733. Ueber den Nachweis von Arsen siehe auch die einzelnen chemischen und pharmaceutischen Präparate.
2) Amer. pharm. Rundsch. 1891, 175.

gesteckt und der heisse Sand nach einiger Zeit erneuert, so dass die Entwickelung des Gases regelmässig fortdauerte. 6) Gutzeit's Probe. Unter Anwendung reiner Reagentien wurde diese Probe bei Berücksichtigung aller Vorsichtsmaassregeln in bekannter Weise ausgeführt.

(S. die Tabelle auf Seite 244 u. 245.)

Ueber eine *Fehlerquelle der Gutzeit'schen Reaction auf Arsenik* berichtet Ch. O. Curtman [1]). Bei der Prüfung von Präparaten auf Arsenik nach der Gutzeit'schen Methode erhielt Verfasser, je nachdem dickes, loses oder festes dünnes (staubfrei und rein) Filtrirpapier zur Aufnahme der Silberlösung verwendet wurde, verschiedene Resultate. Eine vergleichende Untersuchung verschiedener Papiersorten zeigte, dass dickere Sorten von Filtrirpapier viel eher eine schwache Bräunung annehmen als dünnere, festere Sorten. Der Grund von dieser Erscheinung ist auf die Anwesenheit von Leuchtgas in der Luft des Laboratoriums zurückzuführen, war dasselbe vollständig ausgeschlossen, so hielten sich auch dickere Papiersorten stundenlang farblos. Zum Gelingen des Versuches ist es erforderlich, dass man die Anwesenheit von Leuchtgas ausschliesst, staubfreies Papier anwendet und das für diese Zwecke bestimmte Papier (namentlich das dickere) so aufbewahrt, dass es Leuchtgas nicht aufnehmen kann. Gewöhnliche Papiersorten, die Holzschliff enthalten, geben ganz unzuverlässige Resultate. Zu bemerken ist noch, dass die oben erwähnten Versuche bei völligem Lichtabschluss ausgeführt wurden.

Eine Modification der Arsenikprobe der Pharm. Nederl. Ed. III. H. C. Prinsen Geerlings [2]) richtet die Aufmerksamkeit auf eine von Flückiger (Jahresber. d. Pharm. 1889, 192) angegebene Modification der Gutzeit'schen Reaction, welche beruht auf der Anwendung von Quecksilberchlorid anstatt des Silbernitrates, und bestätigt die schon von Flückiger erwähnten Vortheile. Bei der Einwirkung von H_3As auf $HgCl_2$ entstehen Verbindungen, welche mit den bei der Einwirkung von H_3P auf $HgCl_2$ (vide H. Rose, Ber. d. d. chem. Ges., 1886, Referate 160) gebildeten Verbindungen analog sind. Die gelbe Verbindung enthält Cl, Hg und As und ausserdem viel Kalomel. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält ebenfalls As_2O_3. Die Einwirkung von H_3Sb auf $HgCl_2$ ist ganz anders; es entsteht ein weisser Niederschlag von antimoniger Säure und Kalomel, der durch Abscheidung von metallischem Quecksilber allmälig grau wird.

Zum *Nachweise des Arsens* lieferte auch J. Thiele [3]) einen Beitrag. Bekanntlich wird Arsen beim Einkochen durch unterphosphorige Säure metallisch gefällt. Thiele fand, dass diese Reduction in salzsaurer Lösung auch ohne einzukochen und mit nicht sehr concentrirter unterphosphoriger Säure leicht von Statten

1) Amerik. Pharm. Rundsch. 1891, 33. 2) Pharm. Weekbl. 1891, 46. 3) Liebig's Annal. d. Chem. 1891, 265, 55.

Stärke der Lösung.	1 1 cc = 1 mg As_2O_3	2 1 cc = 0,1 mg A_2O_3
Füllung mit H_2S in 1 cc Lösung mit 1 Tropfen HCl angesäuert.	Augenblicklich gelber starker Niederschlag.	In $^1/_2$ Min. mässig starker Niederschlag.
Ammonium-Silbernitrat. (Hume's Reaction).	Augenblicklich starker hellgelber Niederschlag.	Augenblicklich mässig hellgelber Niederschlag.
Ammonium-Kupfersulfat. (Scheele's Reaction).	Augenblicklich starker hellgrüner Niederschlag.	Augenblicklich schwacher grüner Niederschlag.
Zinnchlorür in conc. Salzsäure, kalt. (Bettendorff's Reaction).	Mässige Bräunung, keine Zunahme nach längerer Zeit.	Sehr schwache Bräunung. Keine Zunahme nach längerer Zeit.
Zinnchlorür in conc. Salzsäure, erwärmt. (Bettendorff's Reaction).	Rasche Bräunung.	Rasche, schwache Bräunung.
Zinnchlorür in conc. Salzsäure und einem Stück Zinnfolie erwärmt.	Rasche starke Bräunung; nach 15 Min. Brauner Niederschlag.	Rasche, schwache Bräunung, nach 15 Min. Trübung.
Zink und verd. H_2SO_4 und $AgNO_3$—Papier. (Gutzeit's Reaction).	In $^1/_2$ Min. wird Silberfleck gelb, beim Anfeuchten schwarz.	Nach 3 Min. gelber Fleck, beim Anfeuchten schwarzbraun.
Zink und Kalilauge erwärmt und $AgNO_3$—Papier. (Fleitmann's Reaction.)	Wird rasch schwarz.	Wird rasch schwarz.

3 1 cc = 0,01 mg As_2O_3	4 1 cc = 0,001 mg As_2O_3	5 1 cc = 0,0001 mg As_2O_3
Nach 2 Min. schwach gelbe Trübung.	Erst nach 15 Min. tritt gelblicher Schimmer ein.	Keine Reaction.
Erst nach 6 Min. schwache gelbe Trübung.	Keine Reaction.	Keine Reaction.
Nach längerer Zeit kaum wahrnehmbare Trübung von unbestimmter Farbe.	Keine Reaction.	Keine Reaction.
Keine Reaction.	Keine Reaction.	Keine Reaction.
Keine Reaction.	Keine Reaction.	Keine Reaction.
Keine Reaction.	Keine Reaction.	Keine Reaction.
Nach 6 Min. schwach gelber Fleck, beim Anfeuchten braun.	Erst nach 25 Min. gelblicher Fleck, beim Anfeuchten hellbraun.	Nach 1 St. keine Färbung des trockenen Fleckes beim Anfeuchten kaum merkliche Bräunung.
Nach 30 Min. kaum merkliche Bräunung, die nach 1 St. nicht zunimmt.	Nach 45 Min. keine Reaction.	Keine Reaction.

geht, also ein bequemes Mittel bietet, Arsen auch in Gegenwart von Antimon und Zinn rasch nachzuweisen. Die zu prüfende Flüssigkeit, welche das Arsen als As_2O_3 oder As_2O_5 enthalten kann, wird mit Salzsäure stark angesäuert und auf je 10 cc mit mindestens 1 g unterphosphorigsauren Natriums versetzt. Beim Erwärmen im Wasserbade fällt das Arsen als braunes bis schwarzbraunes Pulver aus. Bei sehr grosser Verdünnung der Flüssigkeit muss man bis zu 30 Minuten erhitzen. Ist die vorhandene Arsenmenge nur sehr gering, so tritt keine Fällung, sondern nur eine bräunliche Färbung ein. — Abgesehen von den Edelmetallen ist nur die Gegenwart von Kupfer bei der Reaction störend, da dieses auch bei sehr starker Verdünnung mit ähnlicher Farbe wie das Arsen gefällt wird. — Quantitativ lässt sich jedoch auf diese Weise das Arsen vom Antimon und Zinn nicht trennen, weil der Niederschlag sehr leicht oxydirbar ist und sich nicht auswaschen lässt. — Thiele erwähnt dann ferner die Anwendung des platinirten Zinks im Marsh'schen Apparat. Er hat gefunden, dass der behufs Beschleunigung der Lösung des Zinks häufig gemachte Zusatz einiger Tropfen Platinchloridlösung eine merkliche Fehlerquelle ist. Derselbe vermindert nämlich, wahrscheinlich in Folge der Bildung von Arsenplatin, die Empfindlichkeit des Arsennachweises, so dass geringe Arsenmengen sich der Wahrnehmung ganz entziehen können. Thiele beobachtete wiederholt käufliche sogenannte „arsenfreie" Salzsäure, die bei der Prüfung mit platinirtem Zink arsenfrei erschien, dagegen ohne Platin deutliche Arsenspiegel lieferte.

Ueber ein *neues Verfahren zur Unterscheidung der Arsenikflecke von Antimonflecken* berichtet Denigès [1]). Die verdächtigen, in einer kleinen Porzellanschale aufgefangenen Flecken werden mit wenigen Tropfen HNO_3 übergossen, in der sie sich, einerlei, ob wir es mit As oder Sb zu thun haben, augenblicklich lösen, die Lösung zur vollkommenen Oxydation etwas erhitzt und darauf der noch warmen Flüssigkeit 4—5 Tropfen einer salpetersauren Lösung von Ammoniummolybdat zugefügt. Es bildet sich, selbst bei der geringsten Arsenspur alsbald ein gelber Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop die charakteristischen Krystalle zeigt. Antimon zeigt keine nur ähnliche Erscheinung. Das Reagens bereitet man, indem man bei gelinder Wärme 10 g Ammoniummolybdat des Handels mit 25 g salpetersaurem Ammoniak in 100 cc Wasser löst und nach dem Erkalten unter Umrühren 100 cc HNO_3 von 1,2 spec. Gewicht zugiebt. Hierauf stellt man die Flüssigkeit zehn Minuten auf das Wasserbad, lässt erkalten, 48 Stunden lang stehen, und filtrirt dann durch ein mit verdünnter HNO_3 gewaschenes Filtrirpapier und hebt die Flüssigkeit in Stöpselgläsern auf.

G. Buchner [2]) fand in jüngster Zeit den *Gehalt an arseniger*

1) Journ. de Pharmacology 1891, Vol. 37, 337.
2) Chem. Ztg. 1891, 13.

Säure der rohen englischen *Schwefelsäure* zu 131 g As_2O_3 für 100 kg Säure. Es enthielt demnach ein Ballon (120 kg) die nicht unbeträchtliche Menge von 157 g arseniger Säure. Der Gehalt der rohen *Salzsäure* des Handels wurde zu 592 g pro 100 kg Säure ermittelt! Dieser hohe Arsengehalt macht sich bei vielen industriellen und gewerblichen Arbeiten, z. B. beim Verzinnen von Eisenblech, sehr störend geltend. Es wäre deshalb für die Grossindustrie von Vortheil, auf eine billige Weise den hohen Arsengehalt der Säuren vermeiden zu können.

Ueber die *Anwendung des Quecksilberchlorides bei dem Nachweis kleinster Mengen von Arsen* hat P. Lohmann [1]) eingehende Versuche angestellt. Schon Flückiger (s. Jahresber. 1889. S. 192) kam zu dem Ergebniss, „dass wenn man in der Gutzeit'schen Probe das Silbernitrat durch Quecksilberchlorid ersetzt, die Schärfe des Nachweises allerdings etwas beeinträchtigt wird, dieses Verfahren jedoch den Vorzug besitzt, durch Licht und Wasser nicht beeinflusst zu werden". Die Nachtheile der Gutzeit'schen Silberprobe lassen sich fast sämmtlich auf die leichte Reducirbarkeit des Silbernitrats zurückführen; thatsächlich erleidet das mit demselben getränkte Papier manchmal Veränderungen, auch wenn kein Arsen zugegen ist. Dagegen kann man lange Zeit durch ein mit Sublimatlösung getränktes Fliesspapier reines Wasserstoffgas leiten, ohne dass eine Veränderung sichtbar wird; die geringfügige Reduction zu Calomel ist nicht wahrnehmbar. Sonnen- bezw. Tageslicht ist, wie schon oben erwähnt, ohne jeden Einfluss. Beiden Reactionen gemeinsam ist ihr Verhalten gegen schwefel- und phosphorhaltiges Material; das zur Verfügung stehende Zink muss frei davon sein. Dagegen unterscheiden sich die beiden Reactionen sehr wesentlich und zwar zum Vortheil der Sublimatreaction von einander in ihrem Verhalten gegen Antimonwasserstoffgas enthaltendes Wasserstoffgas; es gelingt nämlich bei Anwendung von Quecksilberchlorid an Stelle des Silbernitrats in der Gutzeit'schen Probe *Arsen neben Antimon* mit Sicherheit nachzuweisen und ist damit eine Verwechslung dieser beiden Metalle völlig ausgeschlossen. — Lohmann hat nun zunächst die Einwirkung von Arsenwasserstoffgas einerseits und von Antimonwasserstoffgas andererseits auf Quecksilberchlorid eingehend untersucht (bezüglich der Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden) und die für eine praktische Verwerthung geeigneten Ergebnisse in folgende Sätze zusammengefasst: 1. Die Einwirkung des Arsenwasserstoffgases und des Antimonwasserstoffgases auf eine Lösung von Quecksilberchlorid verläuft in analoger Weise wie die Einwirkung derselben Gase auf eine concentrirte Lösung von Silbernitrat. 2. Die Endreaction der Einwirkung ist verschieden; während die durch Arsenwasserstoff erzeugte rothbraune Fällung kurze Zeit bestehen bleibt, wird die durch Antimonwasserstoff erzeugte Fällung sofort zer-

1) Pharm. Ztg. 1891, 748, 756.

legt unter Bildung ungleichmässiger Mengen anderer Verbindungen, aber immer unter Farbenerscheinungen, welche sich von der Arsenreaction sehr scharf unterscheiden. — Bei den Versuchen, diese Ergebnisse in Form der Gutzeit'schen Probe zu verwerthen, zeigte es sich, dass die Reaction um so deutlicher hervortritt, je concentrirter das Quecksilberchlorid auf das Fliesspapier gebracht wird. — Am besten verfährt man wie folgt: Man betupft ein Stückchen mit Salz- und Flusssäure ausgewaschenen Fliesspapiers mit einem Tropfen einer gesättigten alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid; sowie der Alkohol oberflächlich verdunstet ist, wird ein zweiter Tropfen auf dieselbe Stelle gegeben und verdunsten gelassen, schwaches Erwärmen zulässig; das Betupfen und Verdunstenlassen wird 4 bis 5 Mal wiederholt. Man erhält so einen mit Quecksilberchlorid angereicherten Fleck auf dem Papier, in welchem das Salz sich in äusserst fein vertheiltem Zustande befindet. Das so präparirte Papier wird nun der Einwirkung der Gase ausgesetzt. Für diesen Zweck wird ein Erlenmeyer'scher Kolben von mindestens 400 cc Rauminhalt — (durch diese Anordnung wird vermieden, dass Flüssigkeit bei event. stürmischer Reaction an das Papier gelangen kann, anderntheils erreicht man dadurch, dass sich das entwickelte Gas erst in einem grösseren Raume ansammelt, eine gleichmässigere Einwirkung desselben auf das Papier) — mit einem einfach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen und durch die Durchbohrung ein kleiner Trichter gesteckt, welcher mit dem präparirten Fliesspapier überspannt wird. Der Kolben wird mit der zu prüfenden Säure nur soweit beschickt, dass die Flüssigkeitsschicht höchstens 2,5 cm hoch ist. — Die Wirkung der beiden Gase auf das in beschriebener Weise präparirte Papier ist nun folgende: Arsenwasserstoff erzeugt in stark verdünntem Zustande auf dem Sublimatfleck eine deutliche Gelbfärbung, bei sehr geringen Mengen einen schwachen aber deutlichen gelbrothen Hauch. Wird die Gelbfärbung mit Wasser betupft, dann wird sie allmälig dunkler; mit Alkohol betupft bleibt sie längere Zeit bestehen. Grössere Mengen erzeugen einen rothgelben Fleck, welcher beim Betupfen mit Wasser graubraun wird, beim Betupfen mit Alkohol dagegen lange Zeit bestehen bleibt. — Antimonwasserstoff erzeugt im stark verdünnten Zustande auf dem Sublimatfleck gar keine Farbenänderung, in weniger verdünntem Zustande braune Flecken, welche durch Betupfen mit Wasser nicht verändert werden, beim Betupfen mit mässig verdünntem Alkohol dagegen, sofern nur reichlich Quecksilberchlorid auf das Papier gebracht wurde, fast sofort verschwinden; das Papier wird entfärbt. Bei reichlich vorhandenen Mengen Antimonwasserstoff wird der Sublimatfleck grauschwarz gefärbt, diese Färbung verändert sich auch nicht beim Durchfeuchten mit Alkohol; in diesem Falle gelingt natürlich auch der Nachweis des Arsens neben dem Antimon nicht. — Sind beide Gase in dem Gasgemisch in verdünntem Zustande enthalten, so erscheint der Sublimatfleck deutlich braun gefärbt.

Letzterer wird aus dem Papier herausgeschnitten, auf ein Uhrglas gelegt und dort mit ca. 80 %igem Alkohol stark durchfeuchtet. Der Alkohol löst das unzersetzt gebliebene Quecksilberchlorid auf, dieses wirkt zuerst auf die Antimonfärbung ein, indem sie dieselbe entfernt, und es erscheint nach ganz kurzer Zeit klar und deutlich die dem Arsen eigenthümliche gelbe Färbung. — Die Grenze der Empfindlichkeit der Sublimatprobe wurde von Flückiger für Arsen bei $^1/_{500}$ mg gefunden; nach dem oben angegebenen Verfahren lässt sich diese Grenze noch etwas verschieben, für die Praxis ist die obige Grenze indess ausreichend, und wird damit die Grenze der Leistungsfähigkeit des Marsh'schen Apparates weit übertroffen. Die Empfindlichkeitsgrenze lässt sich natürlich nur für Arsen feststellen, da geringe Spuren von Antimon sich der Beobachtung entziehen. — Die geringere Empfindlichkeit des Marsh'schen Apparats, welchen Lohmann übrigens durchaus nicht ganz verdrängt wissen will, da derselbe bei sorgfältigem Arbeiten eine grosse Sicherheit in der Beurtheilung der Endresultate bietet, kann auch mit Leichtigkeit auf die Höhe der Sublimatprobe gebracht werden, wenn man auf der rechtwinklig gebogenen ausgezogenen Spitze ein kleines Trichterchen mittelst Gummischlauch anbringt und dieses mit Fliesspapier überspannt, das in der vorbeschriebenen Weise mit Sublimatlösung getränkt wurde. Diese Vorsichtsmaassregel empfiehlt sich ohnehin schon in allen den Fällen, in welchen nur ein leiser Hauch eines Arsenspiegels erhalten wird. Bei so starker Verdünnung gehen immer äusserst geringe Spuren von Arsenwasserstoff unzersetzt durch die Röhre; durch das Anzünden der Flamme und die Erzeugung von Flecken sind diese sehr geringen Spuren nicht mehr zu fassen, wohl aber durch Sublimatpapier, welches in beschriebener Weise vor die Mündung gebracht wird. Dadurch gelingt es, auch solche durch Worte kaum ausdrückbare Spuren von Arsenwasserstoff noch sichtbar zu machen. Auch die anderen, dem Marsh'schen Apparate gemachten Vorwürfe lassen sich leicht vermeiden. Ist z. B. ein Zweifel entstanden, ob ein in der erhitzten Röhre erhaltener dunkler Beschlag von Arsen herrührt oder nicht, so wird durch die Röhre, nachdem auf die Ausflussöffnung derselben eine kleine Müncke'sche Waschflasche, welche mit Barytwasser beschickt ist, befestigt worden, reines, trocknes und vor allen Dingen kohlensäurefreies Sauerstoffgas geleitet und, nachdem dieselbe damit gefüllt ist, der dunkle Beschlag vorsichtig mit der Bunsenlampe erwärmt. Der dunkle Beschlag verbrennt im Sauerstoffgase auf alle Fälle und verschwindet; bestand er aus Kohlenstoff, so trübt sich das vorgeschlagene Barytwasser, war er dagegen metallischer Natur, dann lässt sich das durch Ausspülen der Röhre nach dem Erkalten mit concentrirtem Schwefelwasserstoffwasser leicht feststellen. — In Gemeinschaft mit dem Marsh'schen Apparate wird die Sublimatprobe allen Anforderungen, welche der Nachweis kleinster Mengen Arsen beansprucht, vollkommen genügen.

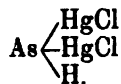
Zur *Löslichkeit des Arsentrioxyds.* Nach Buchner enthält eine Arsenigsäurelösung, welche aus dem krystallisirten Oxyd durch mehrtägiges Digeriren mit Wasser bei 15° erhalten wurde, 0,28 % As_2O_3. Die Stärke einer bei 100° gesättigten und dann auf 15° erkalteten Lösung giebt Buchner zu 2,18 % an. Nach neueren Versuchen von E. G. Clayton[1]) ist die Zeit des Digerirens und die Häufigkeit des Schüttelns von grossem Einfluss auf die Menge des gelösten Oxydes, und kann man eine kalte wässerige Lösung von beträchtlich höherem Gehalte herstellen, als Buchner anführt. So schüttelte Clayton Arsentrioxyd während vier Tage häufig mit Wasser; die hierdurch gelöste Menge des Oxydes betrug 0,99 g in 100 g Wasser. Die Lösungen, welche mit siedendem Wasser bereitet und nach dem Erkalten stehen gelassen wurden, waren ebenfalls stärker als die von Buchner erhaltenen. Eine Lösung, welche durch vierstündiges Kochen von Arsentrioxyd mit destillirtem Wasser, Erkalten und 90stündiges Stehenlassen gewonnen war, enthielt in 100 cc 3,21 g Trioxyd.

Die *Einwirkung von Arsenwasserstoff auf nicht concentrirte Silbernitratlösungen* soll nach Angabe der Lehrbücher ausgedrückt werden durch die Gleichung: $H_3As + 6AgNO_3 + 3H_2O = H_3AsO_3 + 6Ag + 6HNO_3$, es wird also die Bildung von freier Salpetersäure neben elementarem Silber und arseniger Säure angenommen. Diese Auffassung steht nicht im Einklange mit der Thatsache, dass Silber sogar in ganz verdünnter Salpetersäure löslich ist. Nach Russel soll diese Einwirkung bei absolut von salpetriger Säure freier Säure bei einem Gehalt von 7 % HNO_3 aufhören. L. Marchlewski[2]) fand jedoch, dass diese Grenze, wenigstens bei fein zertheiltem Silber viel zu hoch ist. Behandlung solchen Silbers mit einer Säure von nur 0,7 % HNO_3 ergab ein Filtrat, welches mit HCl noch eine quantitativ bestimmbare Trübung gab. Selbst bei 0,4 % wurde noch eine sehr schwache Trübung erhalten. Dahinzu kommt, dass die Reactionsflüssigkeit von der Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf Silbernitratlösung immer salpetrige Säure enthält, welche leicht im Filtrate nachgewiesen werden kann und wodurch die Reactionsfähigkeit der Salpetersäure gesteigert wird. Die Bildung der salpetrigen Säure ist leicht verständlich, da arsenige Säure neben Salpetersäure entsteht und letztere reducirt. — Die obige Reactionsgleichung giebt also den Vorgang nicht genau wieder. Es ist demnach ausgeschlossen, darauf ein quantitatives Verfahren zur Bestimmung des Arsens zu begründen.

Durch *Einleiten von Arsenwasserstoff* in wässerige, alkoholische oder ätherische *Quecksilberchloridlösung* — am besten alkoholische — gelangte G. Franceschi[3]) zu einem bräunlich gefärbten Körper der Zusammensetzung: $AsHg_3Cl_3 + 5H_2O$. Als Konstitutions-

1) durch Pharm. Centralh. 1891, 616.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 24, 2269.
3) L'Orosi 1890, No. 9 durch Pharm. Centralh. 1891, 49.

formel für den aus alkoholischer Lösung in grösserer Reinheit und Haltbarkeit dargestellten Körper giebt er folgende an:



Ueber die *Zerlegung geringer Mengen von Arsenwasserstoff durch den Inductions-Funkenstrom;* von C. H. Wolff[1]). N. v. Klobukow benutzt beim Nachweise geringer Mengen von Arsen zur Zerlegung des AsH_3 den Inductionsstrom, bei welcher Methode man selbst noch aus $^1/_{100}$ mg As einen wirklichen metallischen Arsen-Spiegel erhält, wenn man nach den Mittheilungen Wolff's folgende Punkte berücksichtigt: 1. Die Stromrichtung der Funkenbahn muss immer dieselbe, wie die des Gasstromes, sein, dergestalt, dass der Arsenspiegel sich hinter dem negativen Pole abscheidet. Man erkennt den negativen Pol des Inductionsstromes leicht an der blauen Aureole, die denselben umgiebt, und giebt dem Strome durch Umschalten des Commutators oder, wenn ein solcher nicht vorhanden, durch Umhängen der Drähte die erforderliche Richtung. 2. Kühlung der negativen Elektrode durch einen 1—1,5 cm breiten, umgelegten, auch unten angedrückten Fliesspapierstreifen, auf den alle 5 Sekunden aus einer darüber befindlichen Bürette ein Tropfen Wasser fällt. Man verschiebt den Papierstreifen so, dass die eine Seite genau bis zur Spitze der negativen Platinelektrode reicht; Funkenbahn und positive Elektrode werden also nicht gekühlt. — Der vom Verfasser zu den Versuchen benutzte Apparat weicht hinsichtlich der Befestigung der Funkenröhre etwas von dem von v. Klobukow angegebenen ab, und ist nebst Zubehör wie Funkeninductor u. s. w. von A. Krüss in Hamburg zu beziehen.

Antimon.

Stibium sulfuratum nigrum. Cl.[2]) hält die Forderung des Deutschen Arzneibuches: Löslichkeit in Salzsäure bis auf 0,5 % Rückstand, für unerfüllbar, indem er aus „Ia hungaricum" 2 bis 3 % als geringsten Rückstand erhielt. Derselbe besteht immer zum grössten Theil aus Quarz, und nur der geringste Theil erwies sich als Schwefelarsen. In einem Falle wurden aus „Germanicum"-Waare sogar 26 % quarziger Rückstand erhalten. Die Lösungen müssen mit 35—40 %iger Salzsäure vorgenommen werden, da die officinelle 6—8stündiges Kochen erfordert.

Wismuth.

Gegenüber einer Behauptung von A. Classen, wonach das *Handelswismuth* ganze Procente von Kupfer, Eisen und Blei enthalten sollte, untersuchte R. Schneider[3]) verschiedene Sorten

---

1) Pharm. Centralh. 1891, 493. 2) Südd. Apoth.-Ztg. 1891, 194.
3) Journ. f. prakt. Chem. 1891, 23.

und fand, dass obige Behauptung jeder Begründung entbehrt. Schneider untersuchte ein Wismuth a., wie es von den sächsischen Blaufarbenwerken bis zum 1. October 1890 geliefert wurde, und eins b., wie es seit der Zeit geliefert wird, und fand als Summe des Kupfer-, Eisen- und Bleigehaltes für die erstere Sorte 0,128 %, für die zweite 0,127 %. — Schneider untersuchte ferner mehrere Sorten Bismuth. metallic. puriss. von verschiedenen Firmen und fand den Kupfer-Eisen-Bleigehalt zu bezw. 0,02, 0,068 und 0,097 %.

A. Classen [1]) hält dem gegenüber seine Behauptung über die Unreinheit des Handelswismuths aufrecht. Ein aus einer bekannten Fabrik bezogenes „chemisch reines Wismuth zu wissenschaftlichen Zwecken" enthielt so viel Blei, dass aus 500 g Bi 10 g Chlorblei erhalten wurden. Ein anderes Bismuth. purissim. derselben Fabrik enthielt ausser Blei 1,56 % Kupfer und 0,45 % Eisen. — Die Unreinheit des käuflichen Wismuths geht auch aus den Schmelzpunktbestimmungen hervor. Es schmolz ein Bismuth. purissim. von Trommsdorff bei 271,8°, ein desgleichen von derselben Bezugsquelle bei 273°, Wismuth Trommsdorff absolut rein bei 265 bis 266°, Bismuth. purissim. Schering bei 269 bis 270°. — Wirklich reines, von Classen durch Elektrolyse erhaltenes Wismuth schmolz dagegen bei 264°.

Wismuthsubnitrat. Zur Prüfung des Wismuthsubnitrats auf Arsen nach dem Deutschen Arzneibuch machte H. Warnecke [2]) folgende Mittheilungen. Die Ueberführung des Präparats in Wismuthoxyd gelingt nur dann vollkommen und schnell, wenn der Inhalt des Porzellantiegels während des Erhitzens über einer gewöhnlichen Flamme fortwährend umgerührt wird oder bei Anwendung von Glühhitze; auch wäre diese Vorbereitung für die Arsenreaction zweckmässig mit der Bestimmung des Krystallwasser- und Oxydgehaltes verbunden worden. — Nach der Forderung des Arzneibuches (im Laufe einer Stunde soll eine Färbung nicht eintreten) giebt es überhaupt kein demselben entsprechendes Wismuthsubnitrat, denn das reinste Wismuthoxyd muss sich in einer so concentrirten, mit Salzsäuregas gesättigten Zinnchlorürlösung mit intensiv goldgelber Farbe auflösen, welche überdies noch einen Stich ins Grünliche besitzt. Warnecke schlägt folgende Prüfungsvorschrift vor: „1 g basisches Wismuthnitrat verliere bei 120° 3—5 cg an Gewicht und hinterlasse beim Glühen, unter Entwicklung gelbrother Dämpfe, 0,79—0,82 g Wismuthoxyd. Wird Letzteres nach dem Zerreiben in 5 cc einer Lösung von 1 Th. Zinnchlorür in 2 Th. 38—40 %iger Salzsäure gelöst, so darf innerhalb 15 Minuten weder Braunfärbung noch Abscheidung eines braunen Niederschlages eintreten. Bei 0,05 mg arseniger Säure ist eine ausgesprochen bräunliche Färbung noch deutlich wahrzunehmen (s. auch unter Arsen).

---

1) Journ. f. prakt. Chem. 1891, 411. 2) Ph. Ztg. 1891, 36, 105. Ueber den Nachweis von Arsen im Wismuthsubnitrat s. auch unter Arsen.

Bor.

Die *Darstellung von Borax aus borsaurem Kalk* geschieht nach einem amerikanischen Patent in der Weise, dass man letzteren mit der zur Zersetzung erforderlichen Sodalösung mischt, das Gemisch in einem geschlossenen Behälter unter Druck kocht und hierbei bis zur völligen Umsetzung durch Röhren in fortwährender Bewegung erhält. Schliesslich zieht man die Flüssigkeit in Klärbehälter behufs Abscheidung des kohlensauren Kalks und krystallisirt dann den Borax aus [1]).

Borsäure. Ueber Prüfung der Borsäure auf Eisen s. unter Eisen.

Ascharit, ein neues Borsäuremineral; von W. Feit [2]). Unter dem in Schmidtmannshall bei Aschersleben geförderten Boracit bezw. Stassfurtit wurde ein neues Mineral aufgefunden, welches Feit nach seinem Fundorte Aschersleben (Ascharia) als Ascharit bezeichnet. Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel $3 Mg_2B_2O_5 + 2 H_2O$. Das Mineral ist rein weiss, wird von Wasser in sehr geringer Menge ohne Zersetzung aufgenommen; die Lösung reagirt schwach alkalisch. Verdünnte Mineralsäuren lösen es in der Wärme; vor dem Löthrohre schmilzt es zu einer weissen Masse, ohne die Flamme grün zu färben.

Kohlenstoff.

Kohlenoxyd. Ueber eine *Reaction des Kohlenoxyds* von M. Berthelot [3]) Derselbe hat die Eigenschaft des Kohlenoxyds beobachtet, um ammoniakalisches Silbernitrat zu reduciren. Er stellte die erforderliche Lösung her, indem er tropfenweise so lange verdünnte Ammoniaklösung zu einer schwachen Lösung von Silbernitrat setzt, als der gebildete Niederschlag sich gerade noch löst. — Lässt man durch diese Flüssigkeit auch nur einige Blasen Kohlenoxyd gehen, so wird sie sofort braun, selbst in der Kälte; beim stärkeren Eintritt der Blasen scheidet sich ein sehr reichlicher schwarzer Niederschlag aus. Die Reduction tritt auch ein, wenn statt des Gases eine Lösung desselben verwandt wird, oder wenn das Kohlenoxyd einer reichlichen Luftmenge beigemischt ist. Die Reaction kann daher benutzt werden, Kohlenoxyd in der Luft nachzuweisen, vorausgesetzt, dass keine andere reducirende Substanz in ihr enthalten ist. Diese Eigenschaft des Gases ist darum interessant, weil ameisensaure Salze und selbst reiner Wasserstoff keine Reduction bewirken, und das Kohlenoxyd somit eine neue Beziehung zu den Aldehyden zeigt.

Zur *Bestimmung der Kohlensäure* in Körpern, von denen nur geringe Mengen von Material zur Verfügung stehen z. B. bei Aschenanalysen benutzt F. Tschaplowitz [4]) nachstehend be-

---

1) durch Pharm. Centralh. 1891, 303. 2) Chem. Ztg. 1891, 15, 327.
3) Annales de Chimie et de Physique, Sept. 1891, 6. Sér. Tome XXIV, pag. 132.
4) Zeitschr. f. anal. Chemie 1891, 30, 279.

schriebenen Apparat: Als Absorptionsflasche dient eine doppelt tubulirte Flasche, die mit zwei oben eiförmig erweiterten Röhren versehen ist; diese Röhren sind bis zu der Erweiterung mit ungefähr erbsengrossen Glaskugeln gefüllt, der Boden der Flasche ist gleichfalls 4 cm hoch damit bedeckt. Die Absorptionsflasche steht durch die beiden Röhren einerseits mit einer Kalilauge haltenden Schutzflasche in Verbindung, andererseits mit dem Entwicklungsgefäss. Zur Ausführung des Versuchs wird die Entwicklungsflasche mit der zu untersuchenden Substanz und so viel Wasser, dass das entstehende Sulfat — die Zerlegung geschieht mittels Schwefelsäure — gelöst bleibt, beschickt; in das Absorptionsgefäss bringt man 25 cc Kalilauge (etwa 1,5 %) und ebenso viel Wasser, so dass die am Boden liegenden Glaskugeln nahezu bedeckt sind. In das Entwickelungsgefäss bringt man alsdann eine entsprechende Menge Schwefelsäure und destillirt. Nach beendigter Destillation werden die Kugeln aus den Röhren der Absorptionsflasche mit ausgekochtem noch heissem Wasser in die Flasche gespült und überschüssige Chlorbaryumlösung (5 cc mit 0,8 bis 1 g $BaCl_2$) hinzugefügt. Man schüttelt gut um, stellt die gut verschlossene Flasche etwa 2 Stunden bei Seite und titrirt schliesslich auf bekannte Weise mittels Oxalsäure $^1/_{20}$ normal unter Anwendung von Curcumatinctur und gutem Curcumapapier in derselben Flasche. Es ist selbstverständlich, dass man beim Beschicken des Apparates kohlensäurehaltige Luft möglichst vermeiden muss. Die Resultate, die Verfasser bei Anwendung des beschriebenen Apparates erhalten hat, sind recht befriedigend.

In einer umfassenden durch Abbildungen erläuterten Abhandlung bespricht Arsenius Lebedinzeff[1]) eine neue *Verbesserung der Dalton-Pettenkofer'schen Methode zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft.* Das Verfahren des Verfassers weicht darin von dem bisher üblichen ab, als die zur Absorption der Kohlensäure dienende Barytlösung in Glaskapseln eingeschlossen und in die benutzte Flasche gebracht wird, bevor sie mit der zu untersuchenden Luft gefüllt wird. Weiter ist die Berührung der Barytlösung mit Kautschuk während der Absorption der Kohlensäure vermieden und schliesslich werden alle Titriroperationen in vorher mit kohlensäurefreier Luft gefüllten Gefässen ausgeführt. Betreffs der Ausführung der Operationen und der Construction der Apparate muss auf das Original verwiesen werden.

Ein neuer *Apparat zur Bestimmung des Kohlensäuregehalts der Luft* ist von Wolpert[2]) konstruirt worden. Das diesem Apparat, Carbacidometer, zu Grunde liegende Princip ist ein bekanntes: Eine mit Phenolphthaleïn roth gefärbte Sodalösung von bestimmtem Gehalt wird mit einer solchen Menge Luft zusammengebracht, dass beim Schütteln Entfärbung der Flüssigkeit

1) Zeitschr. f. anal. Chemie 1891, 30, 267.
2) Bayr. Ind.- und Gewerbe-Bl. 1891, 473.

eintritt, also die völlige Ueberführung des Natriummonocarbonats in Bicarbonat erreicht ist. Wolpert's neuer Apparat besteht aus einem Glascylinder, der an der einen Seite eine Eintheilung in Cubikcentimeter, an der anderen Seite die Angaben des Kohlensäuregehaltes in Tausendtheilen, sowie gleichzeitig die Bezeichnungen: Gute Luft — Noch zulässig — Schlecht — etc. trägt. Der Inhalt einer der beigegebenen Luftprüfungskapseln (bestehend aus Natriumcarbonat und Phenolphthaleïn) wird nach gegebener Vorschrift aufgelöst und von dieser Lösung 2 cc in den Cylinder gegeben, worauf man den in den Glascylinder genau passenden Kolben soweit herunterdrückt, dass die rothe Flüssigkeit in der als Kolbenführungsstange dienenden Glasröhre aufsteigt. Nun zieht man den Kolben unter jedesmal erfolgendem, wenigstens 1 Minute dauerndem Schütteln des Glases, absatzweise so lange auf einen immer höheren der fünf eingravirten Luftreinheitsgrade, bis die ursprünglich rothe Versuchsflüssigkeit völlig entfärbt ist. Den Kohlensäuregehalt findet man genauer, wenn man mit der Zahl der zur Entfärbung nöthigen Cubikcentimeter Luft in die Zahl 31,21 dividirt; aus einer dem Apparat beigegebenen Tabelle ist das hierbei erhältliche Resultat direct ersichtlich.

Ein von Greiner und Friedrichs [1]) konstruirter *Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure* hat viel Aehnlichkeit mit dem schon bekannten; er ist mit einer Kautschukbirne versehen, durch deren Ansaugwirkung das Einführen der Säure geschieht. Der Apparat ist leicht und wenig zerbrechlich.

Schwefelkohlenstoff. Behufs *Befreiung des Schwefelkohlenstoffs von seinem unangenehmen Geruch* fügt A. Chenevier [2]) zu 1 L Schwefelkohlenstoff 0,5 cc Brom, lässt 3—4 Stunden stehen und entfernt das Brom wieder durch Schütteln mit einem kleinen Ueberschuss Kalilauge oder mittels Kupferspänen. Ist das Präparat hierbei trübe geworden, so genügt Schütteln mit einer kleinen Menge trockenen Chlorkaliums und nachheriges Filtriren, um ein klares Präparat zu erhalten. Der so gereinigte Schwefelkohlenstoff ist farblos, von angenehmem Geruch, hinterlässt beim Verdunsten keinen Rückstand und löst Brom, ohne in seinem chemischen Zustande eine Veränderung zu erleiden. — Der Referent der Pharm. Centralh. hat eine vollständige Reinigung jederzeit dadurch erzielt, dass Schwefelkohlenstoff mit kleinen Mengen Bleisuperoxyd geschüttelt, sodann vom Niederschlag abgegossen und von Neuem rectifizirt wurde.

2. Metalle und deren anorganische Verbindungen.

Kalium.

Kalilauge stellt R. Eppenschied [3]) (D. R.-P. 55 177) durch

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1891, 15. 2) Bull. Soc. de Bordeaux durch Pharm. Centralh. 1891, 439. 3) durch Pharm. Ztg. 1891, 347

Umsetzen einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumsulfat mit Calciumhydrat bei gewöhnlicher Temperatur her. Es sollen angeblich 40 % des Kaliumsulfates in Aetzkali übergeführt werden.

Zur *Bestimmung sehr kleiner Mengen Alkali* z. B. im Wasser, in Salzen u. s. w. empfehlen Mylius und Foerster[1]) das maassanalytische Verfahren unter Benutzung von Jodeosin (Erythrosin) als Indikator. Der Uebergang ist jedoch nur dann mit genügender Schärfe erkennbar, wenn man die Titration in einem Stöpselglase vornimmt und das Jodeosin in Aether gelöst zufügt. Unter diesen Umständen giebt die Titration noch mit $^{1}/_{1000}$-Normallösungen sehr gute Resultate und der Einfluss der Kohlensäure ist dabei verschwindend gering. Sie empfehlen dieses Verfahren zur Feststellung der Alkalinität des Wassers und des Gehaltes an alkalischen Erden, zur Prüfung der Neutralität von Salzen und geben an, dass viele der jetzt im Handel als neutral bezeichneten Salze sich bei dieser Prüfung als nicht neutral herausstellen. Reines Kochsalz z. B. erwies sich noch als sauer, nach dem Glühen als alkalisch. Kaliumsulfat gab deutlich alkalische Reaction. Auch die Neutralität von Zinksalzen lässt sich damit feststellen.

Kaliumdichromat. Bei der *Prüfung von Kaliumdichromat auf Chloride* muss man, wie G. Vulpius[2]) mittheilt, entweder mit dem Zusatz der Silberlösung sehr vorsichtig sein, da im andern Falle neben Chlorsilber auch rothes Silberdichromat gefällt wird, das das Chlorsilber verdeckt, oder man muss nach E. Schmidt die Probe in heisser wässeriger Lösung von Kaliumdichromat anstellen, wobei die Ausscheidung von Silberdichromat verhindert wird.

Natrium.

Natriumcarbonat. Eine neue, in Dänemark befolgte *Darstellungsweise von Krystallsoda* theilt H. Schreib[3]) mit. Eine heiss concentrirte und geklärte Sodalösung gelangt in einen besonderen Apparat, in welchem die Krystallisation unter Zuhülfenahme künstlicher Kühlung innerhalb 4 bis 5 Stunden beendet wird. Die fertige Krystallmasse wird durch mechanische Vorrichtung in einen Trockenapparat gebracht, in welchem die Trennung der Mutterlauge von den Krystallen vor sich geht. Letztere sind in etwa 12 Stunden trocken und zum Verpacken fertig.

Natriumsulfat. Ueber das *Verhalten des Natrium sulfuricum siccum* berichtete E. Holdermann[4]). Derselbe beobachtete in einem Glasgefässe mit Natrium sulfuricum siccum, dass die dem Lichte abgekehrte Seite des Glases eine halbdurchsichtige krystallähnliche Kruste des Salzes enthielt, deren Entstehen vielleicht auf die chemische Einwirkung des Lichtes zurückzuführen ist. Während Natr. sulfur. sicc. der Pharmakopöe 11,8 % Wasser ent-

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 1483 durch Pharm. Ztg. 1891, 546. 2) Pharm. Centralh. 1891, 352. 3) Chem. Ztg. 1891, 522. 4) Pharm. Centralh. 1891, 31.

hält, das beim Glühen entweicht, verlor das in Rede stehende Salz 19,5 %, so dass die Verbindung der Formel $Na_2SO_4 + 2H_2O$ entsprechen würde. Um über den Einfluss des Lichtes bei der Bildung dieses Salzes Aufklärung zu erhalten, stellt Verfasser Versuche an, über die seiner Zeit Mittheilung erfolgen wird. Verfasser untersuchte auch Handelspräparate von Natr. sulfur. sicc. auf ihren Wassergehalt, der nur 2 % betrug, und empfiehlt deshalb, eine Glühverlustbestimmung in das Arzneibuch aufzunehmen, damit nur Salze mit dem von dem Arzneibuche geforderten Wassergehalte Verwendung finden.

Krystallisirtes Glaubersalz in Perlform hat die Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering in den Handel gebracht. [1])

Natriummonosulfid als Ersatz für Schwefelwasserstoffwasser von H. Kunz [2]). Verfasser empfiehlt an Stelle des wenig haltbaren Schwefelwasserstoffwassers Natriumsulfid zu benutzen, das sich auf einfache Weise herstellen lässt, unbeschränkt haltbar und geruchlos ist und ausserdem einen hohen H_2S-Gehalt besitzt. Die Darstellung der Reagenslösung geschieht entweder durch Lösen des Handelssalzes ($Na_2S + 9H_2O$) zu einer 50 %ig. Lösung oder indem man 16 g Natronhydrat (in Stangen) zu 100 ccm löst, 50 cc dieser Lösung völlig mit H_2S sättigt und schliesslich die anderen 50 cc der Natronlauge zufügt. Die so dargestellte Reagenslösung enthält etwa 15 % Na_2S oder in Kubikcentimetern 40 cc H_2S. Diese Lösung ist farblos und reagiert stark alkalisch, durch längere Einwirkung von Luft und Kohlensäure färbt sie sich gelb unter Bildung von Natriumthiosulfat, Natriumcarbonat und freiem Schwefel; sie lässt sich wieder entfärben und brauchbar machen durch Schütteln mit Kupferpulver. Um metallische Verunreinigungen aufzusuchen, verdünnt man etwa einen Kubikcentimeter Wasser mit einem Tropfen der Reagenzlösung, zu dieser verdünnten Lösung wird tropfenweise die zu prüfende Flüssigkeit gegeben, welche, wenn nöthig, mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert ist; soll in alkalischer Flüssigkeit geprüft werden, so setzt man noch einige Tropfen der Reagenslösung zu.

Ammonium.

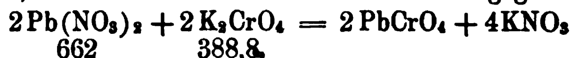
Ammoniumsulfid. Um rasch ein brauchbares *Schwefelammonium zu erhalten,* empfiehlt Ed. Donath [3]) die Umsetzung von Schwefelnatrium mit Salmiaklösung. In eine tubulierte Retorte bringt man Salmiakpulver und übergiesst dasselbe mit einer mit heissem Wasser bereiteten Lösung des doppelten Gewichts krystallisierten, käuflichen Schwefelnatriums (1 Theil in $2^1/_2$ Theilen Wasser) und destilliert aus der mit einem Vorstosse und einer gut gekühlten Vorlage verbundenen Retorte ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit ab. In dem gelb gefärbten Destillate hat man

1) Pharm. Centralh. 1891, 121. 2) Pharm. Centralh. 1891, 42.
3) Chem. Ztg. 1891, 1021.

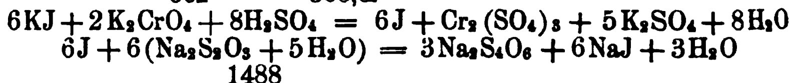
dann ein sehr concentriertes und die erforderlichen Eigenschaften besitzendes Reagens.

Blei. Zink.

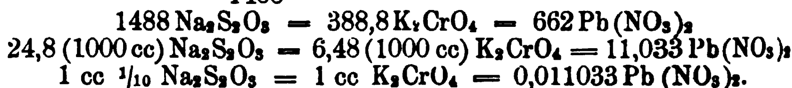
Zur *maassanalytischen Bestimmung von Bleisalzen* giebt O. Sasse[1]) folgendes Verfahren an. Die Bleisalzlösung wird mit Kaliumchromatlösung (6,48 g zum Liter; 1 cc dieser Lösung entspricht 0,011033 $Pb(NO_3)_2$ bezw. 0,0069 Pb) übertitrirt, die übertitrirte Lösung behufs Erlangung eines klaren Filtrats mit dem entstandenen Niederschlag einige Zeit gekocht, nach dem Absetzen filtrirt und das abfiltrirte Bleichromat solange mit Wasser ausgewaschen, bis die Flüssigkeit farblos abläuft. Das Filtrat wird sodann mit Kaliumjodid versetzt, nach Hinzufügung einiger Tropfen Schwefelsäure in einer verschlossenen Flasche einige Zeit bei Seite gestellt und das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung von Stärkekleister als Indicator titrirt. Die Anzahl cc Natriumthiosulfatlösung, welche zur Bindung des Jods erforderlich waren, zieht man von der anfangs zugesetzten Menge Kaliumchromatlösung ab, da 1 cc derselben gleich 1 cc $^1/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung ist. Die so ermittelten cc Kaliumchromatlösung, welche zur Fällung des Bleies erforderlich waren, berechnet man auf Blei nach dem angegebenen Titer.



$$\underset{662}{2\,Pb(NO_3)_2} + \underset{388,8}{2\,K_2CrO_4} = 2\,PbCrO_4 + 4\,KNO_3$$



$$6\,KJ + 2\,K_2CrO_4 + 8\,H_2SO_4 = 6\,J + Cr_2(SO_4)_3 + 5\,K_2SO_4 + 8\,H_2O$$
$$6\,J + \underset{1488}{6\,(Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O)} = 3\,Na_2S_4O_6 + 6\,NaJ + 3\,H_2O$$



$$1488\,Na_2S_2O_3 = 388,8\,K_2CrO_4 = 662\,Pb(NO_3)_2$$
$$24,8\,(1000\,cc)\,Na_2S_2O_3 = 6,48\,(1000\,cc)\,K_2CrO_4 = 11,033\,Pb(NO_3)_2$$
$$1\,cc\ ^1/_{10}\,Na_2S_2O_3 = 1\,cc\ K_2CrO_4 = 0,011033\,Pb(NO_3)_2.$$

Die von Sasse veröffentlichten Beleganalysen sind sehr befriedigend zu nennen. Enthält die Bleisalzlösung Salpetersäure, so muss dieselbe vorher durch Zusatz von Natriumacetat abgestumpft werden, da die Salpetersäure sonst das ausgeschiedene Bleichromat lösen würde.

Lithargyrum. Der Glühverlust bei einer grösseren Anzahl von Bleiglättemustern betrug nach E. Dieterich[2]) 0,2 bis 1,30 %, der Gehalt an Blei, Sesqui- und Superoxyd stellte sich auf 0,4 bis 1,44 %. Verfasser constatirt, dass die Pharm. Germ. III durch Erhöhung des Procentgehaltes der Bleiglätte an Blei, Sesqui- und Superoxyd den praktischen Verhältnissen Rechnung getragen hat.

Der *Grund der Schwerlöslichkeit des chemisch reinen Zinks, sowie anderer chemisch reiner Metalle in Säuren* liegt nach J. M. Weeren[3]) darin, dass sie im Augenblicke des Ein-

---

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 659. 2) Helfenb. Annal. 1890, 49.
3) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 1785.

tauchens in die Säure sofort von einer verdichteten Wasserstoffatmosphäre umgeben werden, die unter normalen Verhältnissen ein weiteres Angreifen der Säure unmöglich macht. — Es wurde bei allen Versuchen erstrebt, durch geeignete Mittel die verdichtete Hülle von Wasserstoff vom Zink zu entfernen, und zwar sowohl auf physikalischem wie auf chemischem Wege. Versuche, ob der luftverdünnte Raum auf die Löslichkeit des chemisch reinen Zinks Einfluss habe, bestätigten die Richtigkeit obigen Satzes, indem unter sonst gleichen Bedingungen im luftverdünnten Raume stets bedeutend mehr Zink von der Schwefelsäure gelöst wurde als unter dem Drucke der Atmosphäre. Versuche mit siedender verdünnter Schwefelsäure ergaben, dass die Löslichkeit des Zinks von 0 bis 98° langsam und regelmässig zunimmt, dann aber plötzlich mit dem Eintreten des Kochens ganz ausserordentlich steigt. Daraus ist zu entnehmen, dass das Kochen der Säure einen äusserst günstigen Einfluss ausübt. Es erklärt sich dies dadurch, dass die das Zinkstück umgebende verdichtete Gashülle durch die sich beim Kochen am Zink bildenden und losreissenden Wasserdampfbläschen fortwährend zerrissen und mit fortgeführt und dadurch das Zink der Einwirkung der Säure freigelegt wird. — Bei den chemischen Versuchen setzte Weeren der Schwefelsäure stark oxydirende Substanzen, wie Chromsäure oder Wasserstoffsuperoxyd, zu. Die Löslichkeit des Zinks wurde wesentlich erhöht, indem das Oxydationsmittel die Wasserstoffumhüllung sofort zu Wasser oxydirt und so eine freie Zinkfläche schafft. — Die Verhältnisse beim unreinen Zink erklärt Weeren damit, dass der gebildete Wasserstoff hier nicht am Zink selbst frei wird, sondern an den verunreinigenden Metallen, welche elektronegativer als das Zink sind. Infolgedessen bleibt die eigentliche Zinkoberfläche gasfrei.

Zinkoxyd. Die von dem deutschen Arzneibuch zur *Prüfung auf Blei und andere metallische Verunreinigungen* vorgeschriebene Reaktion: „Die Lösung des Zinkoxyds in verdünnter Essigsäure (1 + 10) gebe mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit eine klare farblose Flüssigkeit, welche beim Ueberschichten mit Schwefelwasserstoffwasser eine reinweisse Zone entstehen lasse", lässt nach H. Warnecke[1]) ein entscheidendes Urtheil über die Brauchbarkeit des Präparats nicht zu. Bei einem Gehalt von sogar 0,03 % Blei erscheint nämlich die Zone von Zinksulfid völlig weiss, obschon sich von dieser Stelle aus sehr bald dunkle Streifen durch die untere Flüssigkeit ziehen und dieselbe allmählig braun färben. Das Arzneibuch sollte zweckmässig folgende Prüfungsvorschrift annehmen: „In 10 Th verdünnter Essigsäure löse Zinkoxyd sich ohne Aufbrausen. Diese Lösung gebe mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit eine klare, farblose Flüssigkeit, welche auf Zusatz von 1—2 Tropfen Schwefelwasserstoffwasser höchstens schwach gelblich ge-

1) Ph. Ztg. 1891, 36, 47.

färbt werden darf". Bei Anwesenheit der geringsten Spuren Blei tritt eine braune Färbung auf.

Ueber den *Nachweis von Arsen in Zinkoxyd* s. unter Arsen.

Eisen.

Zur *Prüfung auf Eisen nach dem deutschen Arzneibuch.* Mit der in letzterem (Reagentienverzeichniss) getroffenen Bestimmung, dass die zur Prüfung auf Eisen benöthigte Kaliumferrocyanidlösung nur bei Bedarf, also jedes Mal frisch bereitet werden soll, kann sich Th. Salzer [1]) nicht einverstanden erklären, da thatsächlich das frisch bereitete Reagens gegen Eisenoxydulsalze weniger empfindlich ist als eine ältere Lösung und ein geringer Gehalt der letzteren an Kaliumferricyanid kaum stören könnte. Verf. untersuchte ein Aluminiumsulfat, welches nach dem Wortlaut des Arzneibuches nicht beanstandet werden konnte, obgleich es durch ältere Kaliumferrocyanidlösung sofort gebläut wurde, und obgleich die daraus bereitete Aluminiumacetatlösung einen Stich ins Röthliche infolge der Bildung von Ferriacetat annahm.

Nach de Koninck (Chem. Ztg.) sollen alte Ferrocyankaliumlösungen mit Säuren selbst dann einen Niederschlag geben, wenn sie eisenfrei sind, während bei einer frisch bereiteten Reagenslösung dies nicht der Fall sein soll. Th. Salzer [2]) bezweifelt, dass derartig alte Lösungen in deutschen Apotheken zu finden sind, höchstens wird das Reagens mit Säuren eine grünlich blaue Färbung geben (nicht zu verwechseln mit der Farbe von Berliner Blau) und nur dann, wenn mehr als nöthig zugesetzt wird. Das Arzneibuch lässt übrigens auch bei Prüfung der Salzsäure und Schwefelsäure zuviel Reagens zusetzen; statt $^1/_2$ cc würde bei den vorgeschriebenen Verhältnissen 1 Tropfen vollauf genügen. — Die Borsäure wird unter Fortlassung der Salzsäure viel einfacher und schärfer geprüft, wenn man wie üblich 10 cc einer wässerigen Lösung (1 = 20) mit einem oder einigen Tropfen Kaliumferrocyanidlösung versetzt. Salzer hält seine Behauptung, dass ältere Lösung empfindlicher sei als frisch bereitete, aufrecht.

Nach L. Keutmann [3]) ist der Zusatz der Salzsäure bei der Prüfung der Borsäure auf Eisen deshalb vorgeschrieben, um metallisches Eisen, welches in derselben nicht selten vorkommen soll, nachzuweisen. — Th. Salzer [4]) glaubt nicht, dass bei Aufstellung der Prüfungsvorschrift diese Absicht zu Grunde gelegen hat; übrigens erhält man beim Schütteln einer Borsäurelösung mit einer Spur von Eisenpulver alsbald ein Filtrat, welches durch Ferrocyankaliumlösung lebhaft gebläut wird.

L. Keutmann [5]) behauptet, dass eine Borsäure eisenhaltig sein kann, ohne dass das Eisen von der Säure gelöst würde. Es ist eben ein wesentlicher Unterschied zwischen dem aus weichem Eisen gewonnenen Pulver der Pharmakopöe und den von polirten

---

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 178. 2) ebenda 377. 3) ebenda 401. 4) ebenda 401. 5) ebenda 420.

und gehärteten Metallflächen abgescheuerten Partikelchen. Diese setzen der Lösung einen sehr hartnäckigen Widerstand entgegen. Das Arzneibuch spricht daher auch mit vollem Rechte nicht von einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung, sondern von einer unter Zusatz von Salzsäure bereiteten Lösung, wo also die Säure recht lange und in der Wärme einwirken soll. — Keutmann bemerkt ferner, dass es Mylius mit keinem Reagens gelang, Eisen in der wässerigen Lösung von Borsäure nachzuweisen, während auf Zusatz von Salzsäure der Nachweis sogleich geführt werden konnte.

Ferrum pulveratum. Die von dem deutschen Arzneibuch vorgeschriebene *Prüfung von Ferrum pulveratum auf Schwefel und Arsen* leidet nach H. Warnecke [1]) an dem Uebelstande, dass für 1 g Ferr. pulv. eine zu grosse Menge Salzsäure in zu starker Form angewendet wird, und der Process infolge der stürmischen Gasentwickelung viel zu schnell verläuft. Nach den Erfahrungen von Warnecke verfährt man am besten wie folgt: In ein etwa 50 cc fassendes Kölbchen giebt man 6 g Salzsäure, 30 g Wasser und 1 g gepulvertes Eisen, worauf man sofort den mit einem ausgezogenen Glasrohre versehenen Korkstopfen aufsetzt und umschwenkt. Die Anfangs sehr lebhafte Gasentwicklung verdrängt die im Kölbchen befindliche Luft fast sogleich, so dass man nach wenigen Secunden mit der Prüfung auf Schwefel beginnen kann, um hierauf den Wasserstoff anzuzünden und die Arsenreaction vorzunehmen, für welche man 3—4 Minuten Zeit hat. Um eine gleichmässig kräftige Flamme zu behalten, ist es sehr zweckmässig, das Kölbchen auf ein Drahtnetz über eine kleine Flamme zu stellen, mit der Vorsicht, dass der Inhalt am Ende der Reaction höchstens eine Temperatur von 50° C. erreicht hat. Es gelang dem Verf., 1—2 Minuten nach dem Anzünden des Wasserstoffs — niemals sogleich — deutliche braune Arsenflecke zu erzeugen, wenn 1 g Ferrum pulveratum mit 0,5—0,75 mg Arsen versetzt war.

Nach Sautermeister [2]) giebt die Prüfungsmethode von Marsh bei Prüfung von Ferr. pulv. und Ferr. reduct. ganz unbrauchbare Resultate, da etwa vorhandenes Arsen im Verlaufe des Processes bei Gegenwart von metallischem Eisen und Eisenchlorür unter Mitwirkung des sich entwickelnden Wasserstoffs metallisch abgeschieden wird. Während die Versuchsflüssigkeiten, so lange die H-Entwickelung im Gange war, mit Bettendorf'schem Reagens sofort eine schwarze bis chocoladebraune Färbung gaben, war dies nicht der Fall, nachdem der Process beendet war; es gelang auch nicht, aus einem Gemisch von Eisenpulver, verdünnter Salzsäure und einer bekannten Menge arseniger Säure einen Arsenspiegel zu erhalten, selbst wenn der Gehalt an As_2O_3 0,01—0,1 g betrug. Durch Zink wird die reducirende Einwirkung des Eisens auf arsenige Säure aufgehoben; deshalb empfiehlt Verfasser, dem zu prüfenden Eisen etwas Zink zuzusetzen. Um die Gasentwickelung

1) Ph. Ztg. 1891, 36, 113. 2) Südd. Apoth.-Ztg. 1891, 178.

nicht zu stürmisch werden zu lassen, empfiehlt es sich, die verdünnte Salzsäure noch mit Wasser zu versetzen, sodass auf 2 g Eisenpulver 5 g Zink, 30 cc verdünnter Salzsäure und 15 cc Wasser in Anwendung kommen. Antimonverbindungen verhalten sich dem Eisen gegenüber gerade so wie Arsenverbindungen.

Ferrum reductum. Nach der von dem Deutschen Arzneibuch vorgeschriebenen *Bestimmung des Gehaltes an metallischem Eisen in Ferrum reductum* kann, wie H. Warnecke [1]) ausführt, nur ein Eisengehalt von 51,6 % nachgewiesen werden, denn 2,5 g Quecksilberchlorid vermögen nur 0,516 g metallischen Eisens aus 1 g Ferrum reductum in Eisenchlorür überzuführen, gemäss der Gleichung $Fe(56) + HgCl_2(271) = FeCl_2 + Hg$. Für 1 g Eisen sind also 4,84 g Quecksilberchlorid, entsprechend 96,8 g der 5 %ig. Lösung, erforderlich, oder, wenn wir nur 0,9 g metallisches Eisen in 1 g Ferrum reductum annehmen, doch mindestens 4,36 g Quecksilberchlorid in 87,2 g der Lösung. — Ferner findet es Warnecke in Rücksicht darauf, dass nicht angesäuerte Eisenchlorürlösungen sich an der Luft leicht oxydiren und Flöckchen ausscheiden, welche abfiltrirt der nachfolgenden jodometrischen Bestimmung verloren gehen, auffallend, dass die Erwärmung des reducirten Eisens mit Quecksilberchloridlösung nach dem neuen Arzneibuch bei Luftzutritt stattfinden darf. Eine richtige Prüfungsvorschrift könnte folgendermaassen lauten: „1 g werde mit 5 g zerriebenen Quecksilberchlorids und 50 cc Wasser unter Ausschluss der Luft (Bunsen'sches Ventil) im Wasserbade unter häufigem Umschwenken erwärmt, u. s. w.“ Das Arzneibuch hätte einfach die Prüfungsvorschrift der Pharm. Germ. II übernehmen sollen, welche, abgesehen von einigen Ungenauigkeiten, (u. A. war ein Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bei der Titration mit Kaliumpermanganat vergessen), recht brauchbar ist.

Ueber den Nachweis von Arsen in Eisen s. auch Arsen.

Ferrum hypophosphorosum. Behufs *Prüfung* desselben werden nach Fr. Moerk [2]) 30,2 g des fein gepulverten Präparates, 1 g Citronensäure und 25 cc Wasser in einem Becherglas einige Minuten lang bis zur Lösung der Citronensäure umgerührt, hierauf so viel Salmiakgeist zugefügt, bis die Flüssigkeit stark darnach riecht. Durch das citronensaure Ammonium geht das gebildete Ferrihydrat in Lösung. Nach 10 Minuten langem Stehen werden zu der bräunlichen Lösung 75 cc einer kalt gesättigten Sublimatlösung und so viel Salzsäure tropfenweise zugefügt, bis der durch den Sublimat entstandene Niederschlag in Lösung gegangen ist. Bei weiterem Zusatz von Säure wird die grünliche Flüssigkeit nahezu farblos und es beginnt die Ausscheidung von Colomel. Nach 1/2 Stunde setzt man die Flüssigkeit ebenso lange auf ein Wasserbad von 100 Grad C., sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wäscht mit kochendem Wasser aus, trocknet bei 100 Grad C. und wiegt. Das Gewicht des erhaltenen Calo-

1) Ph. Ztg. 1891, 36, 22. 2) American Journal of Pharmacy 1891, Vol. 63, 270.

mels multiplicirt mit 0,088934 giebt das Gewicht des gefragten Eisensalzes. Dasselbe Muster ergab bei dreimaligen Versuchen 97,56, 97,73 und 97,73 %.

Liquor Ferri oxychlorati. Die *Darstellung* dieses Präparats nach der Vorschrift des Deutschen Arzneibuches bietet, wie R. Dietel[1]) mittheilt, keine Schwierigkeiten, wenn man die in Hager-Fischer-Hartwich's Kommentar empfohlenen Handgriffe befolgt und ausserdem folgende Winke berücksichtigt: Den aus Ammoniak und Eisenchlorid erhaltenen Niederschlag lasse man etwa 12 Stunden mit der Fällungsflüssigkeit in Berührung. Beim Auswaschen wird nach ungefähr 3 Tagen kein Chlor mehr im Waschwasser nachzuweisen sein; beim Einlegen des zugebundenen Kolirtuches in destillirtes Wasser versäume man nicht, auch dieses Waschwasser auf Chlorgehalt zu prüfen; dasselbe gilt von dem bei Filtration des Waschwassers behufs Prüfung auf Chlor zu verwendenden Filtrirpapier sowie von dem beim Abpressen des Niederschlages abtropfenden Wasser. Die Auflösung des Ferrihydroxyds vollzieht sich leicht am dunklen, kühlen Ort in etwa 2 Tagen. Nach vollzogener Verdünnung des Liquors lasse man ihn 1—2 Tage ruhig stehen und giesse dann soviel als möglich ab; ein geringer verbleibender Rest geht nicht verloren, wenn man stets dasselbe Glas zum Auflösen benutzt. Auf diese Weise wird die Filtration vermieden. — Auch bei Befolgung der Vorschrift des Dieterich'schen Manuals III. ist der Niederschlag einige Zeit mit der Fällungsflüssigkeit in Berührung zu lassen; das Auswaschen nimmt hier sehr lange Zeit und sehr viel Wasser in Anspruch. Lässt sich eine im Verlauf des Auswaschens etwa auftretende Gelbfärbung des Waschwassers durch Ammoniak nicht entfernen, so wasche man den Niederschlag auf einem Kolirtuch weiter aus; auch hier versäume man nicht, denselben im zugebundenen Kolirtuche zu wässern. Ein Nachtheil der Dieterich'schen Vorschrift ist es eben, dass der Eisenniederschlag das Chlorammonium sehr fest hält; so beseitigen, dass man auch im auffallenden Lichte keine Reaction bemerkt, lässt sich das Chlorammonium erst nach unendlich langem Auswaschen, indem man den Niederschlag auspresst und immer von Neuem mit Wasser zerdrückt und wäscht. — Man erhält übrigens nach beiden Vorschriften ein der Ph. Germ. III. entsprechendes und zur Darstellung von Liquor Ferri albuminati geeignetes Präparat.

Liquor Ferri sesquichlorati. Th. Wimmel[2]) vertheidigt — wie schon im Jahre 1883 — die auf seinen Vorschlag in die Ph. Germ. II aufgenommene und unverändert in das Deutsche Arzneibuch übergegangene Vorschrift zur Bereitung des Liquor Ferri sesquichlorati und findet es nicht erklärlich, dass K. Thümmel (Ph. Ztg. 1890. No. 67) anstatt eines Kolbens zur Chloridirung eine Porzellanschale empfehlen und B. Hirsch den Vorwurf erheben konnte, dass die vorgeschriebene Menge nicht ausreiche.

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 813. 2) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 160.

Gerade darin liegt der Vorzug der Methode, dass in Folge der Anwendung eines Kolbens eine Regenerirung der Salpetersäure aus dem Stickoxyd stattfinde und deshalb eine geringere Menge der Säure, als theoretisch erforderlich, nothwendig sei; denn hieraus erwächst der weitere Vortheil, dass man bei genauem Arbeiten sofort ein von Salpetersäure, Chlor und überschüssiger Salzsäure freies Präparat erhält und die ganze Operation ruhig und gleichmässig an einem jeden Ort zu Ende führen kann. Der einzige Mangel der Methode liegt nach Wimmel darin, dass man nur geringe Mengen des Präparats zur Zeit darstellen kann.

B. Hirsch [1]) gesteht zu, dass bei den von dem Arzneibuch vorgeschriebenen Verhältnissen eine vollständige Chloridirung in einer offenen Schale binnen absehbarer Zeit nicht möglich ist; sie gelingt aber auch in einem Kolben (Flasche) nur dann, wenn derselbe geräumig und von der darin zu erhitzenden Flüssigkeit nur etwa zur Hälfte gefüllt ist, so dass in der darüber befindlichen, lufthaltigen und feuchtwarmen, noch von dem Gefäss umschlossenen Atmosphäre eine für den Zweck ausreichende Regenerirung von Salpetersäure stattfinden kann. Von dieser unerlässlichen Bedingung sagt aber weder die Germ. II noch III ein Wort. Hirsch hat die Möglichkeit, nach Vorschrift der Germ. II unter gewissen, von ihr nicht angegebenen Bedingungen ein brauchbares Präparat zu gewinnen, niemals bestritten, hält aber trotzdem die Vorschrift aus schon erörterten Gründen für unzweckmässig; zuletzt kommt sie auf eine Zeit- und Geldfrage hinaus insofern, als der Minderaufwand in gar keinem Verhältniss zur Zeitdauer, Feuerung, Aufsicht und der anzustellenden Reactionen steht. Hirsch nimmt für die gleiche Menge 20 g Salzsäure und 25 g Salpetersäure (im Handelswerthe von zwei Pf.) mehr, als die Pharmakopöe verlangt, arbeitet in einer tarirten Porzellanschale und sieht innerhalb einer Stunde die ganze Chloridirung sammt Austreibung von überschüssiger Salz- und Salpetersäure ohne jede stürmische Gasentwickelung glatt beendet.

P. L. [2]) weist darauf hin, dass nach der vom Deutschen Arzneibuch gegebenen Vorschrift zur Darstellung des Liquor Ferri sesquichlorati sich der ganze Arsengehalt des Eisens nicht entfernen lässt, vielmehr in Folge Zersetzung von gleichfalls gebildetem Arsenchlorür immer noch ein Gehalt der Eisenchlorürlösung an arseniger Säure zurückbleibt, welche bei darauf folgender Oxydation mit Salpetersäure in Arsensäure übergeführt wird und sich als solche in der fertigen Eisenchloridlösung findet. Verf. verfährt zur Darstellung eines arsenfreien Liquors wie folgt: 1 Th. Eisen wird mit $2^1/_2$ Th. roher Salzsäure übergossen; beim Nachlassen der Wasserstoffentwickelung wird im Dampfbade so lange erwärmt, bis die Säure vollständig mit Eisen gesättigt ist. Die Eisenchlorürlösung wird filtrirt, mit etwas reiner Salzsäure versetzt und zur Krystallisation abgedampft. Die erhaltenen grünen

1) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 172. 2) Ph. Ztg 1891, 36, 161.

Krystalle werden auf einem Trichter so lange ausgewaschen, bis Schwefelsäure nicht mehr nachgewiesen werden kann (die arsenige Säure bleibt in der Mutterlauge und in den Waschwässern). Zur Ueberführung von 100 Th. der zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle in Eisenchlorid sind 73 Th. Salzsäure und 37 Th. Salpetersäure nothwendig; man erhitzt das Säuregemisch über Dampf oder freiem Feuer, trägt das Eisenchlorür allmälig ein und verfährt zur Beseitigung des Stickoxyds nach der Vorschrift des Arzneibuches. Man erhält so aus 100 Th. Eisenchlorür etwa 280 Th. Liquor.

Eisenoxyd. Eine von H. Moraht[1]) angegebene *Methode zur directen Titration von Eisenoxyd* gründet sich auf die beiden bekanntesten Reactionen von Eisenoxydsalzen: 1) Rothfärbung durch Rhodankalium und 2) Fällung als Berlinerblau durch Kaliumferrocyanid. Eine zu titrirende Ferrisalzlösung wird mit etwas Rhodankalium als Indikator und dann mit der Normal-Kaliumferrocyanidlösung versetzt. So lange die Bildung von Berlinerblau noch nicht beendet ist, zieht Aether beim Schütteln der Flüssigkeit in einer Stöpselflasche noch Ferrirhodanid aus der Lösung aus und färbt sich roth. Die Entfärbung des Aethers nach dem Schütteln tritt auf Zusatz von einem Tropfen der gelben Blutlaugensalzlösung ein. Der Titer derselben wird eingestellt, indem man eine gewogene Menge Eisendraht nach Lösen in Salzsäure, Oxydation mit Kaliumchlorat und Verjagen des Chlors auf gleiche Weise titrirt. Die Resultate sollen auf 0,1—0,2 % genau sein.

Die *Eisen-Mangan-Präparate* haben in neuerer Zeit für bestimmte therapeutische Zwecke eine gewisse Bedeutung erlangt; Pollacci[2]) theilt folgende Vorschriften zur Darstellung mit. *Eisen-Mangancarbonat.* Man löst 151,14 Mangansulfat und 152 Eisensulfat in genügend viel Wasser und versetzt die Lösung mit einer anderen, welche 212 Natriumbicarbonat enthält. Der entstandene Niederschlag wird durch Erhitzen bis beinahe zum Sieden verdichtet, absetzen gelassen, dekantirt und solange mit Wasser gewaschen, bis keine Spur von Natriumsulfat im Waschwasser nachweisbar ist. Man übergiesst hierauf den Niederschlag auf einem Filter mit Weingeist, lässt denselben abtropfen und bringt ihn auf Porzellanplatten zur Trockne. — *Eisen-Mangancitrat.* Man versetzt eine bestimmte Menge des obigen Präparats in einer Schale so lange mit gelöster Citronensäure, als sich Kohlensäure, welche man durch Erwärmen austreibt, entwickelt. Die Lösung wird filtrirt, eingedickt und eingetrocknet. — *Eisen-Manganlactat* wird in derselben Weise mit Milchsäure dargestellt.

Aluminium.

Bei *Anwendung von Methylorange als Indikator zur Bestimmung der Basicität von Aluminiumsalzen* tritt, je weniger alkalisch die Lösung wird, der Farbenwechsel um so langsamer

1) Chem. Ztg. 1891, 1073. 2) Rundschau Prag 1891, 1014.

ein. Man kann denselben nach B. W. Gerland[1]) beschleunigen oder dadurch die Titrirung rascher zu Ende führen, dass man einen Ueberschuss von Mineralsäuren zufügt und diesen durch Alkalicarbonat zurückmisst. Letzteres eignet sich besser als Aetzalkalien, weil es flockigere Niederschläge von Aluminiumhydroxyd hervorruft, welche leichter in Säuren löslich sind.

Aluminiumsulfat. Da die von dem neuen Arzneibuche zur *Prüfung von freier Säure in Aluminium sulfuricum* vorgeschlagene Methode nach Angaben von Will[2]) sich als nicht zuverlässig erweist, so schlägt derselbe nachfolgendes Verfahren vor: „Man lässt zur Aluminiumsulfatlösung 2 Tropfen Aethylorangelösung (1 = 1000), sodann Natronlauge bis zur Gelbfärbung des zuerst roth gewordenen Gemisches zulaufen, fügt hierauf einige Tropfen Phenolphtaleïn hinzu und titrirt bis zum Eintritt der rothen Färbung weiter. Die erste Portion verbrauchte Lauge wird auf freie Säure, die zweite auf den Gehalt an Aluminiumsulfat berechnet.

Quecksilber.

Zur *Ermittelung des Quecksilbers in Salben,* welche Wachs enthalten, empfiehlt M. J. A. Battandier[3]) zwei Methoden, nach denen er gute Resultate bekommen haben will. Man kocht 10 g der Salbe mit Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung des Quecksilbers. Nach dem Erkalten scheidet sich das Fett als eine gelbe, feste Masse ab, die sich leicht abwaschen lässt. Zur Gewinnung des anhaftenden Quecksilbernitrats kann man das Fett mit etwas destillirtem Wasser brühen. Die mit dem Waschwasser vereinigte salpetersaure Lösung des Quecksilbers ist dann mit Kalilauge zu fällen. Der Niederschlag, ein Gemenge von Quecksilberoxyd und -Oxydulsalz ist zu trocknen und zu wägen. Battandier hält das gänzliche Ueberführen des Quecksilbers in Oxydsalz bei der Bestimmung für überflüssig, da 5 g Hg 5,2 g Oxydul und 5,4 g Oxyd entsprechen. — Nach der zweiten Methode sind 10 g Salbe mit 30 bis 40 g Mandelöl bis zur Lösung des Fettes zu erwärmen. Es sammelt sich das Quecksilber pulverförmig auf dem Grunde des Gefässes, und man lässt erkalten sobald das Oel durchsichtig geworden ist. Nachdem sich alles Quecksilber gesetzt hat, giesst man das Oel ab und behandelt den Bodensatz mit kochendem Benzin, dann mit Aether. Man trocknet das Quecksilber bei mässiger Temperatur, und nun lässt sich das pulverförmige Metall mit den Fingern leicht zu Kugeln zusammenreiben. — Diese zweite Methode giebt ein etwas kleineres Resultat als die erste.

Zur *Ermittelung des Quecksilbers in Unguentum Hydrargyri cinereum* empfiehlt C. Thein[4]) folgende Methode: In ein nicht zu

1) Chem. Centralbl. 1891, No. 10 durch Pharm. Centralh. 1891, 151. 2) Apoth.-Ztg. 1890, 782. 3) d. Apoth.-Ztg. 1891, 167. 4) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 172.

weites Reagensglas bringe man eine ziemlich concentrirte wässerige und völlig neutrale Lösung von Natriumnitrat (1 + 2 $^{1}/_{2}$) oder Magnesiumsulfat (1 + 2), sodass das Reagensglas bis zu etwa 1 $^{1}/_{2}$ bis 2 cm vom Rande gefüllt ist, hierauf in den leeren Theil desselben mit Hülfe eines Spatels eine gewogene Menge (4—6 g) Quecksilbersalbe, stelle dann das Gläschen in ein Gefäss mit kochendem Wasser oder in ein anderes, weiteres Reagensglas, welches etwas Wasser enthält, und erhitze über einer Flamme. Die auf der Lösung befindliche Salbe lässt in der Siedetemperatur ihr Quecksilber fallen, während das Fett über dem Niveau der Flüssigkeit nach und nach eine klare, durchsichtige Beschaffenheit annimmt. Ist dies der Fall, dann lässt man alles erkalten, nachdem man ein unten etwas umgeknicktes Streichhölzchen in das Fett gebracht hat. Das Fett bildet nun nach dem völligen Erstarren einen Cylinder, in welchem das Streichhölzchen festsitzt. Durch ganz schwaches Erwärmen des Reagensglases da, wo die Fettschicht sich befindet, gelingt es, den Fettcylinder an dem Streichhölzchen herauszuziehen, und kann dann direct das Gewicht des Fettes bestimmt werden. Aus der Farbe dieses Fettcylinders kann man sehr häufig einen Rückschluss auf das angewandte Fett selbst machen. Das Quecksilber findet sich, meistens metallisch glänzend, auf dem Boden des Reagensglases; man giesst die Salzlösung ab, spült das Quecksilber einigemal mit etwas Wasser ab, trocknet dasselbe in etwas zusammengeknülltem Filtrirpapier, und kann es dann direct wiegen. Es wird übrigens selten dem verlangten Gewichte entsprechen, da die käufliche, im grossen bereitete Quecksilbersalbe selten mit gereinigtem Quecksilber angefertigt wird und die Verunreinigungen des Quecksilbers, besonders das Blei, sich mit der Zeit mit den Fettsäuren verbinden, wodurch das Gewicht des Quecksilbers eine Einbusse erleidet.

Quecksilberchlorid. Ueber eine *merkwürdige Eigenschaft des Sublimats sowie über den Nachweis desselben* berichtet H. Bornträger [1]). Derselbe hat schon früher darauf hingewiesen, dass Salicylsäure im Stande ist, chemische Umsetzungen gewisse Zeit hintenan zu halten. In einer neuen Veröffentlichung erörtert er eine Analogie im Verhalten des Sublimats. Reine Eisenfeile löste sich in concentrirter Salzsäure resp. Salpetersäure unter starker Wasserstoff- resp. salpetriger und untersalpetriger Säureentwickelung zu braunrothen Flüssigkeiten. Dieselbe Eisenfeile, mit einer Spur von Sublimat versetzt, gab mit ebendiesen Säuren farblose Lösungen. Bei der salzsauren Lösung fand eine langsame, bei der salpetersauren Lösung gar keine Gasentwickelung statt. Auch die Einwirkung von Reagentien auf Eisenlösungen wird durch Spuren von Sublimat beeinflusst. Während die oben erwähnten Lösungen ohne $HgCl_2$ mit Ferro- und Ferricyankalium blaue Fällung gaben, zeigten $HgCl_2$-haltige Lösungen mit Ferrisalz

1) durch Apoth.-Ztg. 1891, 145.

dunkelgrüne Niederschläge (wie der Niederschlag des Sublimats mit Ferricyankalium aussieht). Ammoniak fällte Lösungen der ersteren Art rothbraun, der letzteren schwarzbraun. Bornträger sagt in Bezug auf das eigenartige Verhalten der mit Spuren von $HgCl_2$ versetzten Eisenfeile: Es scheint fast, als wenn das Sublimat auch gegen Chemikalien antiseptisch wirkt. — In derselben Mittheilung giebt B. auch die besten *Reactionen* an, um Sublimat auch in Spuren deutlich nachzuweisen. Eine sublimathaltige Flüssigkeit, sei es wässerige, ölige oder eine seifenhaltige, giebt 1. mit Zinnchlorür und Salzsäure sofort schwarzgraue Färbung, 2. Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium — sofort schwarze Färbung, 3. Jodkalium, Essigsäure und Aether unter Schütteln — sofort 3 Schichten, oben die Aetherlösung (event. fetthaltig), unten essigsaure Lösung und in der Mitte eine schöne grüne Zone von Quecksilber. Die Abgrenzung soll so scharf sein, dass diese Methode, im graduirten, engen Rohre ausgeführt, annähernd quantitative Resultate liefert.

Die zur *Gehaltsbestimmung von Quecksilberchloridlösungen, Sublimatpastillen und Verbandstoffen* von Bongartz (s. Apoth.-Ztg. 1888. No. 103) mitgetheilte Methode (Bestimmung des Quecksilberchlorids durch Umsetzung desselben mit Magnesiumoxyd und Bestimmung des Chlors in dem Filtrat mittels $^1/_{10}$-Normalsilbernitratlösung) wird, wie Alb. Link[1]) ausführt, anwendbar sein, wo das Quecksilberchlorid unzweifelhaft unzersetzt vorhanden ist. Die grosse Neigung des Quecksilberchlorids zur Zersetzung äussert sich aber ganz besonders dann, wenn dasselbe in Gemischen, Verbandstoffen u. dergl. sich befindet und zugleich organische Zusätze vorliegen. Der Rückgang des Sublimates in den Verbandstoffen spielt sich im wesentlichen in der Weise ab, dass das Quecksilberchlorid in Quecksilberchlorür bezw. in organische Verbindungen des letzteren übergeführt wird. Hierbei wird die Hälfte des im Quecksilberchlorid enthaltenen Chlors frei und wahrscheinlich in Chlorwasserstoffsäure oder auch organische Chlorverbindungen verwandelt. Diese sind aber mindestens theilweise in Wasser und anderen Lösungsmitteln löslich und werden bei der Feststellung des Chlorgehaltes der Auszüge selbstverständlich mitbestimmt. Die Berechnung des Sublimatgehaltes aus dem gefundenen Chlor wird daher bei den Sublimatverbandstoffen regelmässig zu hohe Befunde liefern, und zwar um so ungenauer, je länger die Verbandstoffe lagern. Nach Link's Ansicht können für die Untersuchung aller mehr oder weniger leicht zersetzlichen Sublimatmischungen nur solche Methoden in Betracht kommen, welche das Quecksilber selbst bestimmen und aus diesem das Quecksilberchlorid berechnen lassen. Gute Ergebnisse giebt die von Denner angegebene maassanalytische Methode und gewichtsanalytisch ist die Abscheidung des in den Auszügen gelösten Quecksilbers als Quecksilberchlorür unter Anwendung wässeriger

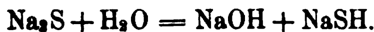
1) Apoth.-Ztg. 1891, 6, 6.

phosphoriger Säure zu empfehlen. Nothwendig ist es in beiden Fällen nur, dass die wässerigen Auszüge mittels Chlorwasser oxydirt werden zur Zerstörung der organischen Quecksilberchloridverbindungen, da sonst bei der Denner'schen Methode das Abscheiden des Schwefelquecksilbers nur langsam und unvollkommen erfolgt, während bei der gewichtsanalytischen Methode die organischen Substanzen ohne vorgängige Zerstörung mit in den Quecksilberchlorürniederschlag übergehen. Ferner ist es nothwendig, dass die Auszüge aus den Sublimatverbandstoffen mit kaltem Wasser und unter Begrenzung der Ausziehedauer angefertigt werden, um bedeutenderen Reductionen während des Ausziehens vorzubeugen, wie dies an anderen Stellen ausführlicher behandelt ist. Ein einstündiges Ausziehen ist nach seinen Erfahrungen hierzu empfehlenswerth und zur Lösung des Sublimates auch vollständig ausreichend.

Quecksilberoxyd. Die Angabe von Fels (Apoth.-Ztg. 1890, 1), dass ein richtig lävigirtes rothgelbes Quecksilberoxyd kein reguliniscbes Quecksilber enthält, weil dieses eine graue Färbung des Präparats bedingen würde, bezeichnete B. Fischer[1]) als zu weit gehend.

Fels[2]) hält seine Behauptung aufrecht und erklärt, dass ein rothes metallhaltiges Quecksilberoxyd kein Präparat von richtiger Farbe giebt, wenn es durch Reiben und Abschlämmen, wie man es doch bereitet, in feinstes Pulver gebracht wird. Bei ganz geringem Gehalt an Metall findet selbstverständlich keine Graufärbung mehr statt, aber immerhin tritt, je nach der Menge, Verfärbung ein. Von absoluter Abwesenheit kann freilich keine Rede sein, aber ein feinstgeschlemmtes Quecksilberoxyd von richtig gelblichrother Farbe ist immer ein mustergültiges Präparat bezüglich des Gehaltes an metallischem Quecksilber.

Ueber *Quecksilbersulfid* machte de Koninck[3]) einige Mittheilungen, welche das über diese Verbindung Bekannte in mancher Beziehung ergänzen und klarstellen: Quecksilbersulfid ist leicht löslich in conc. Auflösungen von Natrium- oder Kaliumsulfid bei Gegenwart oder Abwesenheit von Alkalihydrat, es ist dagegen unlöslich in Ammoniumsulfid; ebenso wird es von Sulfhydraten nicht gelöst. — Wird nun zu einer conc. Auflösung von Quecksilber-Alkalisulfid Wasser in grösserer Menge hinzugefügt, so entsteht ein Niederschlag von Quecksilbersulfid, wahrscheinlich, weil das Alkalisulfid unter Bildung von Alkalisulfhydrat zersetzt wird, in welchem letzteren, wie bemerkt, Quecksilbersulfid unlöslich ist.



$$Na_2S + H_2O = NaOH + NaSH.$$

Ist jedoch Alkalihydrat von vornherein zugegen, so wird diese Zersetzung verhindert; daher begünstigt Alkalihydrat die Auflösung von Quecksilbersulfid in Alkalisulfiden, aber nur in der an-

1) Ph. Ztg. 1891, 36, 44. 2) Ph. Ztg. 1891, 36, 83.
3) Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, 347.

gedeuteten secundären Weise. Aus einer solchen Quecksilber-Alkalisulfidlösung wird Quecksilbersulfid gefällt durch Säuren, ferner schon durch Schwefelwasserstoff, im letzteren Falle, weil Sulfhydrate entstehen, ebenso wird es durch Chlorammonium gefällt, weil alsdann Ammoniumsulfid gebildet wird (s. o.). Geht die Abscheidung des Quecksilbersulfides aus einer solchen Lösung rasch vor sich, so entsteht die schwarze Modification, bei langsamer Ausscheidung dagegen die rothe Modification (Zinnober). — Aus einer gesättigten Lösung von Quecksilbersulfid in Natriumsulfid erhielt de K. im Verlaufe mehrerer Monate 1 mm lange Zinnoberkrystalle.

Silber.

Silberchlorid. Ueber die *Zersetzung des Silberchlorids durch Licht;* von Arthur Richardson[1]). Derselbe suchte zu ermitteln, ob Silberchlorid, welches unter Wasser am Licht gedunkelt ist, Sauerstoff enthält, und kam zu folgenden Ergebnissen: 1. Es entwickelte sich Sauerstoff, von dem ein Theil als Ozon auftrat. 2. Bei Gegenwart von wenig Wasser wurden Chlor und Chlorwasserstoff in der Lösung gefunden. 3. Wurde viel Wasser genommen, so konnte nur Chlorwasserstoff, nicht aber Chlor nachgewiesen werden. — Verfasser glaubt, das geschwärzte Silberchlorid enthalte eher ein Subchlorid als ein Oxychlorid, und stellte ferner fest, dass die Anwesenheit von Salzsäure einen verzögernden Einfluss auf die Zersetzung des Chlorsilbers ausübt.

Bei *Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilber* entsteht, wie Guntz[2]) fand, zunächst Silbersubchlorid, und diese Reaction vollzieht sich unter beträchtlicher Wärmeabsorption. Das Silbersubchlorid zersetzt sich seinerseits in Silber und gasförmiges Chlor.

Zur *Verarbeitung von Silberrückständen* schlägt H. Hussenot[3]) vor, dieselben, wenn man sie in Lösung hat, mit Ammoniak im Ueberschuss zu versetzen und aus dieser ammoniakalischen Lösung das Silber durch ein eingetauchtes Stück Kupfer zu fällen oder, wenn die Rückstände in Wasser und Ammoniak unlöslich sind, zuerst mit Schwefelsäure zu kochen. Hierdurch wird Chlor, Brom u. s. w. entfernt und Silbersulfat gebildet, dann wird alkalisch gemacht und mit Kupfer wie oben das Silber gefällt. Das so gewonnene Silber kann dann wieder zur Herstellung von Silbernitrat benutzt werden. Die Reduction durch Kupfer geht sehr schnell; Ammoniak und Schwefelsäure brauchen nicht rein zu sein.

---

1) Chem. Ztg. 1891, 736. 2) Chem. Ztg. 8191, 1158.
3) Zeitschr. f. anal. Chem. 1891, 611.

3. Organische Verbindungen.

I. Methanderivate.

a. Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n+2} und Substitute.

Cherosen-shale, ein australischer Leuchtschiefer, ist nach Mittheilungen von Thede[1]) eine schwere kompakte Masse von blätterartigem Gefüge; angezündet brennt er mit heller, russender Flamme, beim Brennen springen einzelne Stückchen unter schwachem Puff ab; sein spec. Gew. ist 1,7. Die empyreumatische Analyse ergab: Theer 60 %, Coke 35 %, Wasser 2 %, Gas 3 %. Der Theer hat ein spec. Gewicht von 0,877; über 2 % Aetzkalk destillirt gab er: Rohöl 40 %, Paraffinmasse 50 %, Coke 6,7 %, Gas und Verlust 3,3 %. Das Rohöl — spec. Gewicht 0,800 — enthielt nur Spuren von Kreosot, es liefert mit H_2SO_4 und Na(OH) gereinigt und der fractionirten Destillation unterworfen von 80 bis 150° C. eine klare, farblose, leicht beweglich Flüssigkeit (spec. Gewicht 0,675) von mildem, ätherischem Geruche, die als Petroläther Verwendung finden kann. Von 150 bis 300° geht ein Destillat von schwach gelblicher Farbe, angenehmem süsslichem Geruche (spec. Gewicht 0,824) über, dessen Entflammungspunkt bei 50° C. liegt. Dies Oel entspricht ungefähr dem aus Braunkohlentheer gewonnenen guten Solaröl und ist hinsichtlich seiner Leuchtkraft und seines Verbrauches den besten Leuchtölen gleichwerthig. Die Paraffinmasse (das nach den Oelen übergegangene Destillat) ist eine dickliche, schmierende Masse, die aus Isoparaffinen besteht, da sie bei — 5° C. kein krystallinisches Paraffin ausscheidet. Dieser australische Schiefer ist somit technisch sehr gut zu verwerthen; bei der Vergasung giebt er eine hohe Gasausbeute, beim Abschwelen lässt sich ein sehr gutes Leuchtöl, ein brauchbarer Petroläther und ein gutes Schmiermaterial (bis zu 50 % vom Theer) gewinnen; als Rückstand bleibt noch ein brauchbarer Coke.

Künstlicher Asphalt. Bekanntlich besteht der syrische Asphalt aus drei lichtempfindlichen Harzen, von denen das eine in Weingeist, das zweite in Aether und der Rest in Chloroform vollkommen löslich ist, das letztere ist das lichtempfindlichste. Die Zusammensetzung der Harze entspricht den Formeln $C_{32}H_{46}S$, $C_{64}H_{92}S_3$ und $C_{32}H_{42}S_2$. E. Valenta[2]) erhielt ein dem syrischen Asphalt sehr ähnliches Product durch Eintragen von Schwefel in geschmolzenes Colophonium, wobei der Schwefel sich löst; bei

1) Pharm. Centralh. 1891, 386.
2) Centralorg. f. Waarenk. u. Technolog. 1891, 19.

180° C. beginnt unter Schäumen und Bräunung der Masse Entwickelung von H_2S, bei ca. 250° C. geht die Gasentwickelung gleichmässig vor sich, schliesslich wird die Masse tief braunschwarz, und die Gasentwickelung hört auf. Das Reactionsproduct ist fast unlöslich in Weingeist, aber sehr leicht in Chloroform und Benzol. Die Benzollösung ist braun gefärbt und hinterlässt in dünner Schicht auf Glas aufgetragen beim Eintrocknen eine feste Lackschicht, die etwa dieselbe Lichtempfindlichkeit zeigt wie der syrische Asphalt, so dass sich unter Umständen heliographische Metallätzungen damit herstellen lassen, gleich wie mit dem Asphalt. Verfasser behält sich weitere Mittheilungen über Herstellung lichtempfindlicher Producte aus anderen Harzen event. über Steigerung der Lichtempfindlichkeit natürlicher Asphalte durch Behandeln mit Schwefel vor.

Zur *Bildung von Erdöl und Erdwachs;* von H. Zoloziecki [1]). Nach der Auffassung des Verfassers ist Erdöl und Erdwachs Zersetzungsrückstand thierischer Substanzen in ähnlicher Weise wie Mineralkohlen Rückstände vegetabilischen Verwesungsprocesses sind. Analog diesen kann man Bituminisationsstadien: Fettwachs (Adipocire), Azokerit und Erdöl in chronologischer Folge unterscheiden, welche mit den Verwesungsstadien: Torf (Lignit), Braunkohle und Schwarzkohle in eine relative Parallele zu stellen sind.

Zur *Entdeckung des Erdöls;* von C. Ochsenius [2]).

Ueber die *chemische Konstitution der Säuren des Erdöles;* von H. Zoloziecki [3]). Die Sauerstoffverbindungen des Erdöles wurden bereits mehrmals, aber mit abweichenden Ergebnissen studirt. Verfasser fand die empirische Zusammensetzung derselben der Formel $C_nH_{2n-2}O_2$, also der Oelsäurereihe entsprechend. Die Säuren sind wasserhell, werden auch bei starker Abkühlung nicht fest, sieden grösstentheils unzersetzt, haben einen ausgesprochenen, jedoch schwach sauren Charakter. Sie sind einbasisch, bilden mit Ammoniak, Alkalien, alkalischen Erden und Oxyden der Schwermetalle Salze, die eine schmierige oder pflasterähnliche Beschaffenheit zeigen. — Obwohl die Verbindungen einer ungesättigten Form entsprechen, verbinden sie sich mit Brom nicht in der Kälte, erst beim Erhitzen tritt Einwirkung mit Bromwasserstoffentwickelung ein. Von concentrirter Schwefelsäure werden sie ohne Entwickelung von SO_2 gelöst und durch Wasser wieder abgeschieden. Mit salpetriger Säure entstehen keine der Elaïdinsäure ähnlichen Polymerisationsproducte. Negative Versuche mit Kalischmelze endlich genügen mit den anderen Beweisen, diesen Säuren eine Identität mit denen der Oelsäurereihe abzusprechen. Sämmtliche Versuche ferner, die Verbindungen in aromatische überzuführen, zeigten, dass ein Benzolring nicht vorhanden ist. Dagegen gelang es, durch Jodirung mit Jod und rothem Phosphor die Existenz einer Hydroxylgruppe zu beweisen. Dadurch wird

1) Dingl. Polyt. Journ. 1891, 280, 69, 85 und 133.
2) Chem. Ztg. 1891, 935. 3) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 1808

aber der Carboxylrest ausgeschlossen und für das zweite Sauerstoffatom eine andere Bindungsform verlangt. Verfasser betrachtet die hierher gehörige Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$ als einen secundären Laktoalkohol, dem die Formel



zukommen würde. Die Verbindungen wären demnach, je nach der Zahl der Kohlenstoffatome, als Decylen-, Undecylen-, Dodecylen- etc. Laktoalkohol zu bezeichnen.

Zur *Prüfung des Paraffins;* von Th. Salzer[1]). Verfasser hat früher (s. Jahresb. 1890, 241) beobachtet, dass flüssiges Paraffin, das den Anforderungen des Arzneibuchs entsprach, grosse Mengen concentrirter Schwefelsäure auf dem Boden des Gefässes enthielt, aber weder dem Weingeist, mit welchem das Paraffin gekocht war, eine saure Reaction ertheilte, noch eine Reaction auf Schwefelsäure erhalten wurde, als das Wasser, mit dem das Paraffin geschüttelt war, mit Baryumnitrat versetzt wurde; dagegen wurde befeuchtetes blaues Lackmuspapier geröthet, wenn es einige Minuten in das Paraffin eingetaucht blieb. 10 cc des erwähnten Paraffins gebrauchten (nach dem Schütteln mit Sodalösung und nach mehrwöchentlichem Stehen) 0,5 bis 0,6 cc $^1/_{10}$-N.-Alkali zur Neutralisation entsprechend etwa 0,25 g H_2SO_4 auf 1 kg Paraffin. Aus diesen Beobachtungen schliesst der Verfasser, dass das Paraffin eine in Weingeist unlösliche (Sulfo?)-Säure oder ein Säureanhydrid enthielt, und schlägt vor, die Prüfung des flüssigen Paraffins bezw. der Paraffinsalbe, da ein grösserer oder geringerer Säuregehalt nicht gleichgültig ist, in der Weise auszuführen, dass man in flüssiges Paraffin (das vorher gut umgeschüttelt war) blaues Lackmuspapier länger eintaucht; bei Paraffinsalbe sind wenigstens 20 g zu schmelzen, mit 10 cc heissem Wasser zu schütteln und die Reaction des Wassers zu prüfen.

Paraffinum liquidum. Von Seiten der Fabrikanten hört man Klagen, dass es für sie schwer wird, geeignetes Rohmaterial zu beschaffen, aus dem sich ein Paraffin. liquid. von 0,880 spec. Gewicht herstellen lässt, während ein Präparat von 0,876 spec. Gewicht leichter zu erhalten sein würde. Wenn auch die Pharmakopöe ein Paraffin von mindestens 0,880 spec. Gewicht verlangt, so wird diesen Mittheilungen nach 0,880 das höchste spec. Gewicht sein, das man bei Paraffin. liquid. wird beanspruchen können[2]).

Ueber die *Acidität der Fett- und Schmierstoffe;* von Richard Kissling[3]). Die Bestimmung der Acidität wurde in der Weise vorgenommen, dass bei Mineralölen je 10 g, bei Fettstoffen je 5 g in 50 cc Aether gelöst und mit einer verdünnten alkoholischen

1) Pharm. Centralh. 1891, 148. 2) Apoth.-Ztg. 1891, 56.
3) Chem. Ztg. 1891, 789.

Natronlösung, welche in 1 L eine 5 g H_2SO_4 entsprechende Natronmenge enthielt, titrirt wurden. In einer Tabelle, welche reine *Mineralöle*, *Mineralöle gemischt mit Fettstoffen*, *pflanzliche* und endlich *thierische Fette* umfasst, verzeichnet Verf. die gefundenen Werthe und kommt auf Grund derselben zu dem Ergebniss, dass die Acidität der reinen Mineralöle eine äusserst geringe genannt werden muss. Die Natronmenge, welche 100 g der Mineralöle zu neutralisiren vermögen, entspricht durchschnittlich nur 10 mg und höchsten Falles nur 15 mg H_2SO_4. Da nun die pflanzlichen und thierischen Stoffe ausnahmslos eine relativ hohe Acidität besitzen, so lässt sich nach Kissling durch eine einfache Titration die Frage, ob ein reines oder ein mit Fettstoffen versetztes Mineralöl vorliege, mit hinreichender Sicherheit entscheiden. Es wird dabei vorausgesetzt, dass die Mineralöle sorgfältig raffinirt seien; aber von dieser Voraussetzung scheint man heutzutage auch ausgehen zu dürfen. (Nach Ansicht des Ref. der Pharm. Centralh. darf man aber von der Bestimmung der Acidität allein wohl kaum das Urtheil abhängig machen, ob ein mit Fettstoffen versetztes Mineralöl vorliegt.) — Unter den pflanzlichen Fetten zeichnet sich besonders das Olivenöl und das Baumwollensamenöl durch eine hohe Acidität aus. Unter den thierischen Fetten sind die amerikanischen Rinderklauen- und Schmalzöle von besonderem Interesse, und zwar nicht nur wegen ihrer bei den geringen Sorten geradezu kolossalen Acidität und wegen der — wenigstens annähernd — umgekehrten Proportionalität zwischen Preis und Acidität, sondern auch deswegen, weil die Rinderklauenöle, und vermuthlich gerade die geringeren Sorten, vielfach als Zusatz zu Mineralmaschinenölen benutzt werden.

Zur *Prüfung von Mineralöl und fetten Oelen auf Harzöle* von Holde [1]).

(Siehe die Tabelle auf der folgenden Seite)

Die hier angeführten Unterschiede in den Eigenschaften der Harz- und anderen Oele sind ausreichend, um erstere in irgend beträchtlicher Menge in Gemischen zu erkennen. Wenn die Probe gegen Schwefelsäure 1,624 nur eine Gelbfärbung erzielt und das spec. Gew. sowie die übrigen Eigenschaften nicht auf Gegenwart von Harzölen hindeuten, so kann die Abwesenheit dieses Oeles mit Sicherheit angenommen werden; hat aber die Schwefelsäure eine rothe oder schwach röthliche Farbe angenommen und liegen die übrigen Eigenschaften oberhalb der bezeichneten Grenzen, so kann man bei fetten Oelen mit Sicherheit, bei Mineralölen mit ziemlicher Bestimmtheit die Gegenwart von Harzöl annehmen. Der Grad der Sicherheit des Urtheils wird im letzteren Falle von der Grösse der Abweichung abhängen, welche die gefundenen Merkmale gegenüber den reinen Oelen zeigen. Bei Anwesenheit

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 587.

Art der Oele	Aeussere Erscheinungen	Spec. Gewicht bei 15,6°	Brechungs-coëfficient bei etwa 18°	Löslichkeit in absol. Alkohol (1 Vol. Oel auf 2 Vol. Alkohol).	Verhalten gegen	
					Schwefelsäure 1,624. Farbe der Säure	Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure 1,530
Harzöle	gelb bis hellbraun, Harzgeruch und harziger Geschmack	0,97 bis 0,98	1,535 bis 1,549	50 bis 78 Vol.-% Oel gelöst	tiefroth	violett bis blutroth
Mineralöle	gelb fluorescirend bis schwarz, Geruch schwach	0,89 bis 0,92	1,500 bis 1,507	2 bis 15 Vol.-% Oel gelöst	gelb bis braun	nicht charakteristisch, schmutzig-grün bis braunroth
Rüböle und Baumöle	gelb bis grün, bekannter charakteristischer Geruch	0,913 bis 0,917	Rüböle: 1,4725 bis 1,4740, Baumöle: 1,4689 bis 1,4696	—	gelb	nicht charakteristisch, schmutzig-grün bis braun.

Die Brechungsexponenten der Oele schwanken zwischen:

Raff. Baumöl .	1,4722	bis	1,4736
Rohes „ .	1,4735	„	1,4760
Baumöl . . .	1,4670	„	1,4705
Mineralöl . .	1,4776	„	1,4980
Harzöl . . .	1,5274	„	1,5415

nur geringer Mengen von Harzölen bekommt man dadurch volle Gewissheit, dass man den durch Schütteln bei Zimmerwärme erhaltenen alkoholischen Auszug des Oeles abdestillirt und das rückständige Oel prüft. War Harzöl zugegen, so hat der Rückstand, der Löslichkeit des Harzöles entsprechend, ein grösseres Volumen als bei reinen Mineralölen, zeigt den charakteristischen, wenn auch zuweilen etwas schwächeren Harzölgeruch und Geschmack, ist von zähflüssiger Beschaffenheit und besitzt vor allem den bezeichneten hohen Brechungscoefficienten und das Vermögen, Schwefelsäure von 1,624 spec. Gew. roth zu färben.

Die *Tumenolpräparate* [1]) sind durch die Höchster Farbwerke als neues Hautmittel in den Handel gekommen und werden von A. Neisser in Breslau warm empfohlen. Sie werden aus Mineralölen dargestellt, die durch trockene Destillation bituminösen Schiefers auf der Grube Messel (Paraffinwerk) bei Darmstadt erhalten werden. Wir haben zunächst ein Tumenol. venale, eine harzähnliche, nicht fliessende, mehr feste, fast geruchlose Masse, zweitens das Tumenolöl (Tumenolsulfon), eine aromatisch riechende, mehr als sirupdicke Flüssigkeit und drittens die schwarze, bittere, pulverförmige, geruchlose Tumenolsulfonsäure. Deren Muttersubstanz besteht aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen des Mineralöles, sie gehen durch Oxydation in noch weniger gesättigte Derivate über, denen der Name „Tumenolkörper“ — derivirend von Bitumen — gegeben wurde. Die Mineralöle werden zur Herstellung der Tumenolsulfonsäure zunächst mit Natriumhydrat, dann mit Schwefelsäure ausgeschüttelt, hierauf durch concentrirte oder rauchende Schwefelsäure sulfonirt, wobei sich ein dunkelgefärbter Sirup abscheidet, aus diesem wird durch Waschen mit Wasser und Kochsalzlösung ein an Sulfonsäure reiches Product abgeschieden, das man mit Hülfe von Natronlauge in Salz verwandelt und dem man vermittelst Aether das Sulfon entzieht. Dasselbe löst sich in Aether, Ligroin und Benzol und besitzt die Formel $(C_{41}H_{67}O)_2SO_2$. Zur Abscheidung der Tumenolsulfonsäure aus dem extrahirten Natronsalz fällt man dessen Lösung mit Salzsäure; jene hat die Formel $C_{41}H_{51}O_2SO_3H$, zersetzt sich beim Erhitzen unter Aufblähen, löst sich leicht in Wasser und wird aus der wässerigen Lösung durch Säuren und Salze niedergeschlagen. Sie schlägt Gelatine- und Leimlösung unter Bildung eines elastisch fadenziehenden kautschukähnlichen Niederschlages aus saurer Lösung nieder, ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Die hervorragendste Eigenschaft der Tumenolsulfonsäure ist in Folge ihres hochgradig ungesättigten Charakters ihre leichte Oxydirbarkeit, wie denn ihre Entstehung selbst von einer Reduction der angewendeten H_2SO_4 begleitet ist. Sie reducirt Eisenchlorid zu Ferrosalz, Permanganat zu Braunstein. Die Tumenolpräparate sind etwas wesentlich anderes als die Ichthyolpräparate; ihre Verwendbar-

1) D. Med. Wochenschr. 1891, No. 45.

keit als Medicament beruht nicht, wie die des Ichthyols, auf dem Gehalt an festgebundenem Schwefel, ihre Wirksamkeit gipfelt wahrscheinlich viel mehr auf den stark reducirenden Eigenschaften, der hohen Oxydirbarkeit, sowie der eines solchen Vorgangs. Im Tumenol. venale sind zwei Körper enthalten, das ölige Tumenolöl und die in Wasser lösliche Tumenolsulfonsäure. A. Neisser empfiehlt das Tumenol gegen nässende Ekzemflächen in Form 2 bis 5 %iger nasser Umschläge, weiter gegen Verbrennungen ersten und zweiten Grades, irritirende Entzündungen, gegen oberflächliche oder auch tiefere Ulcerationen. Das Tumenol hat keine Wirkung auf den Gesammtorganismus, auch wirkt es nicht antiparasitär. Die häufigste Verwendung fand Tumenol in 5 bis 10 %iger Beigabe zu einer Paste von Flores Zinci und Amylum, ferner in Salbenform: Tumenol 2,5 bis 5,0, Flores Zinci, Bismuth. subnitr. ana 2,5, Ungt. leniens und simpl. ana 25,0. — Der Preis des Tumenols ist ein ziemlich beträchtlicher.

Magnesium ichthyolicum. Zu 7,75 g Ammon. ichthyolic. fügt man 1 g frisch geglühter Magnes. usta und bringt die Mischung durch allmäligen Zusatz von etwas Wasser zur milchigen Emulsion. Diese wird durch Eindampfen auf dem Wasserbade unter beständigem Umrühren zur Trockne gebracht, wobei sich das Ammoniak verflüchtigt. Man erhält eine chocoladenbraune, pulverige Masse von 5,4 g Gewicht. Das Ichthyolmagnesium lässt sich sehr gut zu Pillen formen und findet, mit Talcum gemischt, Verwendung als Streupulver bei Erisipelus [1]).

Ueber *Verseifung des Petroleums;* von S. Rideal [2]). Das Petroleum kann mit Hülfe von Seife, ferner durch pflanzliche Substanzen (Quillajarinde) und zuletzt durch andere Körper, wie Gelatine in einen festen Zustand gebracht werden. Mit Hülfe von Stearinsäure und Oelsäure erhielt Verfasser die besten Resultate und zwar ist es am gerathensten, die Seifen im Contact mit dem Petroleum frisch darzustellen. Giebt man z. B. 9 Unzen gewöhnliches Brennöl mit 1 Unze Stearinsäure auf dem heissen Wasserbad zusammen, fügt die zur Neutralisation nöthige Menge Soda hinzu und rührt fleissig um, so bildet sich nach und nach eine körnige, undurchsichtige, weisse feste Masse. Nimmt man statt der Soda Natriumsilicat, so resultirt eine nahezu weisse, perlige, harte Masse, die obendrein noch durchsichtig ist, wenn wir das Natriumsilicat durch Natriumaluminat ersetzen. Mit Oelsäure dagegen erhalten wir gallertartige Massen, mit Elaidinsäure schlechte Resultate. Vaselinartige Körper entstehen durch Zusammenbringen von Bienenwachs, kaustischer Soda und Salmiakgeist. Statt kaust. Soda kann auch Natriumsilicat verwendet werden. Verseift man Cocosnussöl oder Ricinusöl mit wasserhaltiger Soda in Gegenwart von Petroleum, so erzielt man bei Ricinusöl eine harte, feste, cremfarbene Masse, während das Product der Cocosnuss noch härter ist. Das beim Verseifen der

1) durch Apoth.-Ztg. 1891, 437. 2) The Chemist. and Drugg. 1891, 671.

fetten Oele frei werdende Glycerin verleiht diesen Substanzen jedoch eine gewisse Weiche, weshalb Fettsäuren vorzuziehen sind. Wasserhaltige Soda hat sich besser bewährt, als wasserhaltige Pottasche. Harzseifen liefern keine Resultate. Natriumaluminat hat sich dem Natriumsilicat überlegen gezeigt, mit Talg und Olivenöl gemischt, macht es diese beiden Fette sehr geeignet, Petroleum zu verseifen, während mit Wasserglas dies nicht gelingt. Erwärmt man gleiche Mengen Vaselin und Petroleum mit 10 % Oelsäure und der nöthigen Menge wasserfreier Soda, so entsteht ein gallertartiges, gelbes, dem Vaselin sehr gleichendes und nach Petroleum riechendes Product. Nimmt man statt der Oelsäure Stearinsäure, so ist es blassgelb und durchsichtig, nicht durchsichtig jedoch, wenn man statt wasserfreier wasserhaltige Soda anwendet. Die durch zwei Patente geschützte Anwendung der Quillajarinde liefert keine gleichmässige Consistenz. Die besten Resultate erzielt man noch, indem man 5 % gemahlene Quillajarinde und 5 % Wasser dem Petroleum zufügt und so lange fleissig umrührt, bis eine weisse, undurchsichtige Gallerte entsteht. Gelatine, Eiweiss, Caseïn, Ghattigummi liefertem dem Verfasser ungenügende Producte. — Das nach obigen Methoden verseifte Petroleum dient sowohl als Reinigungsmittel, als auch zum Heizen, Beleuchten, wie auch als Schmiermittel.

Aether Petrolei (Petroleumbenzin). F. Evers & Co.[1]) haben Proben Petroleumbenzin vorgelegen, welche bei einem vorschriftsmässigen specifischen Gewicht weder den richtigen Siedepunkt hatten, noch in Bezug auf die Bittermandelölprobe den Anforderungen der Pharmakopöe entsprachen. Diese „Petroleumäther" sieden zwischen 32° und 110° und geben mit Salpeterschwefelsäure einen deutlichen Bittermandelölgeruch, welcher die Gegenwart von Benzol anzeigt. Auch die unter dem Namen „Hydrocarbon" oder „Hydrocarbür" bekannten flüssigen Kohlenwasserstoffe beginnen bereits bei 32 bis 35° zu sieden. Da dieselben zur Zeit bei den hohen Preisen der Steinkohlentheerproducte zur Gewinnung des darin enthaltenen Benzols dienen, so liegt es nahe, dass die hierbei abfallenden geringwerthigen Kohlenwasserstoffe als Ersatz für Petroleumäther oder Benzin in den Handel gelangen, und es darf daher bei der überaus grossen Feuergefährlichkeit dieser flüssigen Kohlenwasserstoffe nicht unterlassen werden, Petroleumäther und Benzin auf Siedepunkt und Benzol zu untersuchen.

L. Reuter[2]) bestätigt die Angaben von E. Eckart, dass es schwierig sei, Petroleumbenzin zu erhalten, welches die Nitrobenzolprobe des Arzneibuches auf Benzol aushalte. Amerikanisches und kaukasisches Benzin können Benzol enthalten, wenn sie nicht sorgfältig mit Schwefelsäure behandelt worden sind; stets wird aber nur wenig Benzol aufzufinden sein. Dass übrigens ein derartiger geringer Gehalt schaden soll, kann Verf. nicht ein-

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 246. 2) Pharm. Ztg. 1891, 36, 270.

sehen, zumal Benzin zu technischen Zwecken in unseren Apotheken fast garnicht und therapeutisch als Zusatz zu Einreibungen selten gebraucht wird. Da jedoch das Arzneibuch durch die Nitrobenzolprobe nicht nur Steinkohlenbenzin, sondern auch ein Petroleumbenzin, welches Spuren Benzol enthält, ausschliesst, so ist der Apotheker gezwungen, ein diesen Vorschriften entsprechendes Präparat zu führen; Sache der Grossindustrie ist es, ein benzolfreies Petroleumbenzin zu liefern.

A. Bernick[1]) erhielt statt des verlangten Benzin der Ph. Germ. III. ein Steinkohlenbenzin (Benzol).

B. F.[1]) bemerkt, dass schon die Mischung von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure deutlich gelb gefärbt ist; bringt man zu derselben ein benzolfreies Benzin, so bleibt die ursprüngliche Färbung bestehen, jedenfalls darf sie nicht erheblich dunkler werden. Enthält dagegen das Benzin Benzol, so färbt sich das Säuregemisch intensiv dunkel, zugleich tritt der Geruch nach Mirbanöl auf, welchen man nicht verwechseln darf mit demjenigen der salpetrigen Säure. — Uebrigens enthält jedes Benzin des Grossbetriebes kleine Mengen Benzol; diese aber sind so gering, dass sie das Säuregemisch kaum färben und auch der Geruch nach Mirbanöl ist kaum hervortretend. Es ist leicht, ein dem Arzneibuch entsprechendes Benzin herzustellen, wenn dasselbe mit einigen Pfennigen für das Kilo theurer bezahlt würde.

Trimethylaethylen (β-Isoamylen) „Pental“ ist von v. Mering[2]) als Anaestheticum eingeführt worden. Zu einer Narkose reichen durchschnittlich 20 cc aus; die Narkose tritt in der Regel in 3 bis 4 Minuten ein und ist nicht sehr tief, aber für kleine Operationen genügend. Neben- und Nachwirkungen sollen bei einer Pental-Narkose nicht zu beobachten sein. Das Pental bewirkt kein Erbrechen und keine Kopfschmerzen, stört Athmung und Herzthätigkeit nicht; es ruft auch keinen Erregungszustand vor Eintritt der Anaesthesie hervor, selbst nicht bei Trinkern. — Das Pental ist eine klare, farblose, dünnflüssige, neutrale, leicht entzündliche und mit stark leuchtender Flamme verbrennende Flüssigkeit von eigenthümlich ätherischem Geruche und süsslichem Geschmacke, welche das spec. Gewicht 0,69 besitzt und bei einer 39° nicht übersteigenden Wärme siedet. Es ertheilt beim Schütteln mit Wasser diesem keine saure Reaction. Die Darstellung geschieht in folgender Weise. Durch Destillation von Gährungsamylalkohol mit Zinkchlorid erhält man durch Condensation das gewöhnliche Amylen; dieses bei 25—40° siedende Product ist ein Gemenge von Trimethylaethylen (gegen 50 %) mit Pentan — C_5H_{12} — (gegen 29° siedend) und enthält wahrscheinlich noch γ-Amylen wie auch α-Amylen. Schüttelt man das rohe Amylen in der Kälte (— 20°) mit Schwefelsäure, welche mit ½—1 Vol. Wasser verdünnt ist, so löst sich das Trimethylaethylen (und etwa vorhandenes γ-Amylen) zu Amylschwefelsäure auf,

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 515. 2) Pharm. Centralh. 1891, 611.

welche nach dem Verdünnen mit Wasser durch Destillation reines Trimethylaethylen und tertiären Amylalkohol als Destillat liefert. Von dem wieder regenerirten tertiären Amylalkohol, welcher gegen 100° siedet, ist das bei 36—38° siedende Trimethylaethylen oder Pental durch fractionirte Destillation zu trennen. Aufbewahrung und Handhabung muss mit Vorsicht erfolgen; ferner ist die Einreihung unter die Mittel der Tabelle C, also vorsichtige Aufbewahrung anzurathen, ausserdem hat letztere vor Licht geschützt in dunkelgelben Flaschen zu erfolgen.

Chloroform. Die der *Darstellung von Chloroform aus Aceton und Chlorkalk* zu Grunde liegende Theorie wurde neuerdings von Orndorff und Hessel genauer ermittelt. Die Bildung von Chloroform geht dabei in derselben Weise vor sich wie bei Anwendung von Alkohol nur entsteht nicht ein ameisensaures Salz als Nebenproduct, sondern ein essigsaures.



$$2CH_3COCH_3 + 6CaOCl_2 = 2CH_3COCCl_3 + 3Ca(OH)_2 + 3CaCl_2;$$



$$2CH_3COCCl_3 + Ca(OH)_2 = 2CHCl_3 + (CH_3COO)_2Ca.$$

270 Th. Chlorkalk (von etwa 33 % Chlorgehalt) werden mit 800 Th. Wasser vermischt; hinzu lässt man ein Gemisch von 22 Th. Aceton und 70 Th. Alkohol fliessen. Die Umsetzung geht zuerst ohne Anwendung von Wärme vor sich. Nach vollständigem Eintragen des Acetons wird etwas erhitzt und schliesslich das Chloroform durch Wasserdampf vollends abgetrieben.

Chloroform Pictet. Die erste technische Verwerthung der von Raoul Pictet[1]) angegebenen, durch mehrere ineinandergreifende Processe herbeigeführten Kälteerzeugung (s. auch S. 201) bildete die auf Veranlassung von Liebreich in Angriff genommene Reindarstellung des Chloroforms durch Ausfrierenlassen, welche die Gesellschaft für flüssige Gase Raoul Pictet & Co. in Berlin sich patentiren liess.

H. Thoms[2]) berichtete hierüber des Näheren. Aus der reinsten Handelsmarke Chloroform scheidet sich bei etwa —70° zunächst ein krystallinischer Körper ab, welcher entfernt wird. Bei unter —100° krystallisirt das Chloroform selbst aus und kann von einem flüssigen verunreinigenden Antheile getrennt werden. Das so gereinigte Chloroform bildet eine klare Flüssigkeit, spec. Gewicht 1,51 bei 15°, welche selbst bei Tageslicht in weisser Flasche ohne Weingeistzusatz unbegrenzt haltbar und gegen Schwefelsäure indifferent sein soll. Das Pictet'sche Chloroform ist gleichfalls indifferent gegen Chromsäuregemisch, während die reinen Handelsmarken des Chloroforms das Gemisch grünlich färben.

Die Gesellschaft für flüssige Gase Raoul Pictet & Co., hebt drei Punkte hervor, welche zu einem Vergleich zwischen dem Chloroform Pictet und den bisher als beste Qualität im Handel befindlichen Chloroformmarken herausfordern. 1. Sind

---

1) Pharm. Ztg. 1891, 263. 2) Pharm. Centralh. 1891, 32, 275.

Unreinigkeiten in den letztgenannten Marken enthalten und welcher Natur sind diese? 2. Sind die darin enthaltenen fremden Producte schädlich? 3. Wie steht es mit der Haltbarkeit des Chloroforms Pictet gegenüber anderen Sorten? Die Antwort auf diese Fragen giebt die obengenannte Gesellschaft wie folgt: Zu 1. Bei den verschiedenen Operationen mit den Chloroformrückständen wurde ein bei etwa 80 bis 150° übergehendes ölartiges Gemenge verschiedener Körper erhalten, welche also einen anderen Siedepunkt hatten als das Chloroform und weder durch ihren Geruch noch durch irgendwelche anderen Eigenschaften noch an letzteres erinnern. Die Natur dieser fremden Körper festzustellen, ist die Gesellschaft beschäftigt. — Zu 2. Diese fremden Körper wirken, wie R. du Bois-Reymond festgestellt hat, äusserst schädlich auf den Organismus. Bei den mit denselben narkotisirten Kaninchen wurde die Athmung schnell gelähmt und der Blutdruck stark herabgesetzt, und zwar in dem Maasse, dass in kurzer Zeit der Tod eintrat. Ganz anders waren dagegen die Erscheinungen, welche bei der Narkose mit Chloroform Pictet sich zeigten; die Behauptungen von der Vorzüglichkeit dieses Products wurden durch dieselben glänzend gerechtfertigt und wird du Bois-Reymond hierüber das Weitere berichten. — Zu 3. Chloroform Pictet in farbloser Flasche ohne Alkoholzusatz direct dem Sonnenlicht ausgesetzt, konnte 4 bis 5 Tage völlig intact erhalten werden; ein Zusatz von Silbernitrat oder Jodzinkstärke ergab nicht die geringste Reaction, während sich die bisherigen besten Handelschloroforme unter den gleichen Umständen in wenigen Stunden zersetzten. Der Unterschied in Zahlen ausgedrückt ergiebt mindestens ein Verhältniss von 1 : 10. Nach dem Zusatz von 1 % Alkohol hielt sich Chloroform Pictet unter den gleichen Bedingungen 30 Tage lang, und es ist zweifellos, dass bei Fortsetzung der Beobachtungsdauer sich auch fernerhin ein gleich günstiges Resultat ergeben hätte. Bemerkt wird noch, dass die betreffenden Gläser jedesmal nur halb gefüllt waren und frei auf dem Dache standen. Nach Ansicht der Gesellschaft besteht darnach keine der sonstigen, im Handel befindlichen Chloroformmarken auch nur annähernd einen Vergleich mit dem Chloroform Pictet [1]).

Die oben erwähnten Mittheilungen von R. du Bois-Reymond [2]) über das *Chloroformium medicinale Pictet* sprechen für den hohen Werth dieses Präparats. Der grosse Unterschied zwischen dem Chloroform Pictet und dem bisherigen Chloroform des Handels ist demnach am deutlichsten in Gestalt der ausgeschiedenen Rückstände ersichtlich. Dabei verträgt ersteres ohne jeden Zusatz die Einwirkung der Sonne besser als anderes Chloroform, wenn es mit Alkohol versetzt ist. Nur um den Anforderungen des Arzneibuches zu genügen, wird auch dem Chloroform

1) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 682 und Ph. Ztg. 1891, 36, 789.
2) Pharm. Ztg. 1891, 36, 691.

Pictet vorläufig der vorschriftsmässige Alkoholzusatz gemacht und hierzu durch besonderes Verfahren eigens vorbereiteter zuverlässig reiner Alkohol verwendet; indessen beabsichtigt Pictet, auch absolutes Chloroform in den Handel zu bringen. Die Vortheile, welche das von fremden Beimengungen befreite Chloroform Pictet bieten soll, sind: Vermeidung der üblen Zufälle, bessere Beschaffenheit der Narkose, zuverlässige Haltbarkeit. Die diesbezüglichen bisherigen Erfahrungen sowie die Ergebnisse der Untersuchungen der physiologischen Wirkungen der Rückstände sind geeignet, die Vorzüge des Chloroform Pictet in ein glänzendes Licht zu stellen.

Ueber die *Zersetzung des Chloroforms bei Gaslicht und den Einfluss der dabei entstehenden Verbindungen auf die Narkose;* von L. Lichtenstein [1]).

Zur *quantitativen Bestimmung kleiner Mengen von Chloroform* lässt sich nach L. de St.-Martin [2]) die nach der Gleichung:



$$CHCl_3 + 4KOH = HCOOK + 3KCl + 3H_2O$$

verlaufende Zersetzung des Chloroforms durch alkoholische Kalilauge verwerthen.

Die Zersetzung ist bei 100° vorzunehmen und geschieht in folgender Weise: 10 cc der chloroformhaltigen Flüssigkeit (z. B. Chloroformwasser) werden unter Hinzufügung von 2 cc concentrirter chlorfreier Kalilauge und 20 cc Alkohol in ein starkes Rohr (Einschmelzrohr) gebracht, das dann zu einer feinen Spitze ausgezogen und zugeschmolzen wird. Die Röhre wird 3 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten geöffnet, ihr Inhalt in ein Becherglas gespült und durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure genau neutralisirt. In dieser Flüssigkeit wird dann der Chlorgehalt mittels Silbernitrat unter Benutzung von Kaliumchromat als Indicator durch Titration bestimmt und hieraus nach obiger Gleichung die Menge des Chloroforms berechnet. Dieser berechneten Menge sind noch 0,9 % derselben hinzuzufügen, die nach de St.-M. immer zu wenig gefunden werden. 100 cc Wasser lösen nicht 0,64 g Chloroform, sondern nach des Verfassers Ermittelungen 0,90 g Chloroform.

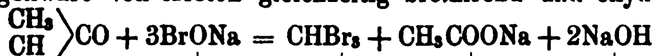
Zur *Unterscheidung von Chloroform und Bromaethyl* sowie zum Nachweis des ersteren in letzterem eignet sich nach L. Scholvien [3]) vorzüglich die Reaction mit alkalischer Resorcinlösung (s. Jahresber. 1888 p. 210 u. 211), da Bromaethyl nicht mit letzterer reagirt.

Die *Einwirkung des Chloroforms auf die Bacterien;* von M. Kirchner [4]). Auf Grund seiner Versuche empfiehlt Verf. das Chloroformwasser zu folgenden praktischen Versuchen: 1. Zur Sterilisirung von Blutserum durch Zusatz von Chloroform im

1) Apoth.-Ztg. 1891, 626. 2) Compt rend. 106, 492 durch Pharm. Ztg. 1891, 593. 3) Pharm. Ztg. 1891, 36, 299. 4) Therap. Monatsh. 1891, 407.

Ueberschuss, da es sich leicht aus diesem entfernen lässt, dessen Zusammensetzung und Gerinnbarkeit nicht wesentlich ändert und seine Verwendbarkeit als Nährboden nicht beeinträchtigt; 2. Wegen seiner energischen Einwirkung gerade auf Cholera und Typhus und wegen seiner Flüchtigkeit zur Desinfection der Leibwäsche, verdächtiger Milch und Brunnenflüssigkeit, Desinfection der Melkeimer u. s. w., bei Verdacht auf die genannten Krankheiten (Zusatz von Chloroform bis zur Sättigung d. h. $^1/_2$ %). Zur Desinfection der Entleerungen würde Chloroform zu kostspielig sein und ist durch die Kalkmilch zu ersetzen. 3. Zur Verbesserung verdächtigen Trinkwassers beim Heere auf dem Marsche und im Kantonnement, wenn gründliches Kochen ausgeschlossen (3,75 g Chloroform pro Kopf als Zusatz zu verdächtigem Wasser.). 4. Schliesslich empfiehlt Verf. Versuche mit Eingiessungen von Chloroformwasser per anum bei bakteriellen Darmerkrankungen, speciell der Sommerdiarrhoe der Kinder zu machen und hält wegen der Einwirkung auf den Staphylococcus aureus auch Versuche in der Wundbehandlung zur Reinigung der Haut und Abspülung der Wunden für angezeigt.

Ueber *Bromoformdarstellung vermittelst Aceton und Natriumhypobromit* berichtet G. Denigès [1]). Natriumhypobromit wirkt in Gegenwart von Aceton gleichzeitig bromirend und oxydirend:



$$\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\Big\rangle CO + 3BrONa = CHBr_3 + CH_3COONa + 2NaOH$$

Dimethylketon + Natriumhypobromit = Bromoform + Natriumacetat + Natronlauge.

Zur Bromoformdarstellung nach dieser Methode empfiehlt Verfasser zu 100 cc Natronlauge, welche sich in einer, in kaltes Wasser eingestellten Literflasche befinden, 200 cc destillirten Wassers und unter langsamem Umrühren nach und nach 20 cc Brom hinzuzufügen. Der homogenen gelben Lösung fügt man rasch unter Umrühren so viel Aceton hinzu, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. In der Regel genügen hierzu 10 cc. Es bildet sich fast augenblicklich eine Schicht flüssigen, fast ungefärbten Bromoforms. Das Product wird mehrmals gewaschen, filtrirt und rectificirt. Theoretisch sollen 100 g Brom ungefähr 53 g Bromoform geben, indes bekommt man nur 60 bis 70 % der theoretischen Ausbeute. Dies mag wohl daher kommen, dass unter gewissen Bedingungen, besonders durch Temperatureinfluss, ein Theil des Hypobromits bei der Darstellung sich in Bromat und Bromid zersetzt: $3(BrONa) = 2BrNa + BrO_3Na$. Auch darf man das gebildete Bromoform nicht lange Zeit mit dem überschüssigen Hypobromit in Berührung lassen, da sonst nach und nach etwas krystallisirtes Kohlenstofftetrabromid entsteht: $BrONa + CHBr_3 = CBr_4 + NaOH$.

Ueber *Darstellung und Prüfung von Bromoform;* von G. M. Beringer [2]).

1) Journ. de Ph. et de Ch. 1891, T. XXIV, 243. 2) Amer. Journ. of Pharm. 1891, Vol. 63, p. 80. S. auch Repert. Pharm. 1891, 57.

Jodoform. M. Greshoff) hat früher eine *Methode der Jodoformbestimmung* vorgeschlagen, die auf der Zersetzung des Jodoforms durch concentrirte Silbernitratlösung beruht; das Jodoform wird hierbei in der Weise zerlegt, dass sich Jodsilber, Salpetersäure und Kohlenoxyd bilden. Ritsert benutzte diese Methode zur Bestimmung des Acetons im Harn, bemängelt indes an dem Greshoff'schen Verfahren, dass wässerige Silbernitratlösung, namentlich wenn sie nicht angesäuert ist, nur sehr schwer auf Jodoform zersetzend einwirkt und dass beim Erhitzen Verluste an Jodoform entstehen können. Er hat deshalb empfohlen, das Jodoform in Weingeist oder Aetherweingeist zu lösen, durch Salpetersäure etwas anzusäuern und mit alkoholischer Silbernitratlösung in der Wärme des Wasserbades zu titriren. Greshoff [1]) erklärt die Beobachtungen Ritsert's aus der ungeeigneten Ausführung des Versuches. Er bestätigt, dass bei Verwendung von verdünnter Lösung der Process sehr träge verläuft, aber bei Benutzung einer starken Silberlösung in wenigen Minuten beendet ist — auch ohne vorherige Ansäuerung mit Salpetersäure. Da Verfasser mit seiner Methode stets sehr genaue Jodoformbestimmungen hat ausführen können, so warnt er davor, eine zuverlässige und einfache Methode der Jodoformbestimmung ohne triftigen Grund in eine complicirtere zu verwandeln.

Löslichkeit des Jodoforms in Olivenöl. F. Klingmann [2]) empfiehlt 5 g Jodoform und 30 g Olivenöl 12 Stunden lang mit Hülfe einer kleinen Turbine durcheinander zu schütteln und dann durch Glaswolle zu filtriren; man erhält so eine gesättigte — $2^1/_2$—3 %ige — Lösung.

Zur *Verdeckung des Jodoformgeruches* wendet W. Pagenkopf [3]) Ol. Terebinth. rossic. an, wodurch dasselbe einen eigenthümlichen, fast angenehmen Geruch erhalten soll.

Zur *Entfernung des Jodoformgeruches von den Händen* empfiehlt Bienert [4]) ein- bis zweimaliges Waschen mit Leinsamenmehl und Wasser. Der Geruch soll überraschend schnell verschwinden.

Von anderer Seite wird zur *Beseitigung des Jodoformgeruchs* die aus den Quellen des Salzbrunner Jodbades hergestellte Jodseife empfohlen [5]).

Aethylchlorid. Um locale *Anästhesie* durch Verdunstungskälte zu erzeugen, wurde seither das Methylchlorid empfohlen, welches aber in Folge seines niederen Siedepunktes verschiedene Unannehmlichkeiten bietet. An seiner Stelle empfiehlt Et. Ferrand [6]) das Aethylchlorid, welches erst bei + 10° C. siedet und daher durch die Wärme der Hand schon zum Verdunsten gebracht werden kann. Das Präparat gelangt in kleinen gläsernen, 10 g

1) Pharm. Centralh. 1891, 232. 2) Monatsh. f. prakt. Dermatol. 1890, 328. 3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1891, 391. 4) durch Pharm. Ztg. 1891, 28. 5) durch Pharm. Ztg. 1891, 362. 6) durch Chem. Repert. 1891, 122.

fassenden Röhrchen eingeschlossen in den Handel. Die Röhrchen sind an einem Ende zur Kapillare ausgezogen; zum Gebrauche nimmt man das Röhrchen in die hohle Hand, bricht die Spitze ab und lässt das entweichende Gas horizontal auf die zu anästhesirende Stelle wirken, welche, um Blasenbildungen zu verhüten, vorher gut eingetrocknet und mit einem Fettkörper eingerieben wurde. Die Anwendung des Aethylchlorids ist gefahrlos; Vorsicht ist nur in Folge der leichten Entzündlichkeit geboten.

Aethylenbromid, $C_2H_4Br_2$ ist durch Donath[1]) als *Antiepilepticum* in den Arzneischatz eingeführt worden. Wegen seiner Unlöslichkeit wird seine Verabreichung in Emulsio oleosa (Aethyl. bromat. 5, Emuls. oleosa ad 150) empfohlen. Spec. Gew. 2,163 bei 21°, Schmp. 131°.

b. Einsäurige Alkohole, Aether, Ester und Substitute derselben.

Alkoholgährung. Lindet[2]) hat eine Würze aus Getreide in verschiedenen Stadien ihrer Vergährung untersucht und gefunden, dass die Menge der gebildeten höheren Alkohole nicht in demselben Verhältnisse steht, wie der erzeugte Aethylalkohol. Sie wächst wenig vom Anfang bis zum Ende der Gährung und wird relativ bedeutend, wenn man die Würze nach beendigter Gährung sich selbst überlässt. Lindet schliesst aus diesen Versuchen, dass die höheren Alkohole, wenigstens zum grössten Theile, Producte fremder Organismen sind, welche in Thätigkeit treten, wenn die Hefe selbst ihre Arbeit beendet hat.

Aethylalkohol. Technisch-wissenschaftliche Mittheilungen über Spiritus und einige Spirituspräparate brachte G. Arends[3]). Derselbe bespricht die Darstellung und Prüfung bezw. *Nachweis von Alkohol, Aether, Chloroform, Jodoform, Collodium, Aldehyd, Paraldehyd, Sulfaldehyd* unter Hinweis auf die neuesten Forschungen auf diesem Gebiete. Bezüglich der Einzelheiten sei auf den Aufsatz selbst verwiesen.

Wrigt[4]) berichtet über die *Löslichkeitsstärke von Alkohol verschiedener Verdünnung.* W. liess Alkohole verschiedener Stärken auf die verschiedensten Drogen einwirken und bestimmte dann den Extract- und event. Alkaloïdgehalt solcher Auszüge. Auf diese Weise versuchte W. 48 Tincturen und stellt seine Resultate in Tabellen zusammen.

Farr[4]) hat eine ähnliche Arbeit angestellt und zwar hat er 7 verschiedene Menstrua zur Herstellung alkaloïdhaltiger Tincturen benutzt. Er untersuchte dann die Tincturen auf den Alkaloïdgehalt, Extract, Mischbarkeit mit Wasser zur Prüfung auf anwesendes Harz, Wachs oder Fett und auf die Haltbarkeit.

---

1) Wien. med. Bl. 1891, 279 d. Pharm. Zeitg. 1891, 322. 2) Chem. Ztg. 1891, 354. 3) Pharm. Ztg. 1891, 36, 262. 4) Eingereicht der British Pharmaceutical Conference, Leeds, Sept. 1890 durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 575.

Das *Verfahren einer titrimetrischen Bestimmung von Alkohol* nach B. Roese beruht auf der vollständigen Oxydation des Alkohols zu Kohlensäure und Wasser mittels Kaliumpermanganats. In einem tarirten Kölbchen werden ungefähr 5 g der etwa 1 %igen Lösung des Alkohols in Wasser mit 50 cc Kaliumpermanganatlösung (10 g in 1 L.) vermischt, unter stetem Umschwenken mit 20 cc conc. Schwefelsäure aus einer Pipette versetzt und nach einer Minute mit 100 cc Wasser und einer zur Reduction hinreichenden Menge von *n*/10-Kaliumtetraoxalat vermischt, bis nahe zum Sieden erhitzt und mit Chamäleonlösung zurücktitrirt. R. Benedict[1]) hat nun genau nach diesen Angaben gearbeitet, ohne jedoch brauchbare Resultate erhalten zu können. Der Alkohol wird nach dieser Methode nur unvollkommen oxydirt und werden daher zu niedrige Werthe gefunden.

Zum *Nachweis von Alkohol in pharmaceutischen Präparaten* schichtet man nach Ad. Tscheppe[2]) in einem Reagensglase die zu untersuchende Flüssigkeit über conc. Salpetersäure. Bei Gegenwart von Alkohol entsteht von der Berührungszone der Flüssigkeitsschicht aus in der Säure alsbald eine grünliche Färbung, welche im Verlauf einiger Minuten sich zu einer brillant tief smaragdgrünen entwickelt. Allmälig zeigt sich auch eine schwache Gasentwicklung und der charakteristische Geruch nach Aethylnitrit tritt auf. Die Reaction ist indessen nicht sehr scharf und erfordert einen Gehalt von mindestens einigen Procenten Alkohol, was bei pharmaceutischen Präparaten meistens der Fall ist. Sie ist aber selbst bei solchen leicht und schnell ausführbar, wo ein anderweitiger Nachweis umständlich ist.

Zum *Nachweise des Aldehyds im Spiritus* empfiehlt Gayon eine Lösung von Fuchsin, welche mittels wenig Salzsäure und viel Natriumbisulfit entfärbt worden ist. Nach H. Bornträger[3]) ist diese Reaction unbrauchbar. Zunächst wird dieselbe schon durch die atmosphärische Luft in Folge ihres Gehalts an Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, salpetriger Säure etc. (vielleicht schon durch den Sauerstoff allein) in kurzer Zeit wieder roth gefärbt. Dieser Vorgang tritt allerdings bei Gegenwart von Aldehyd sofort ein. Aber andererseits wird die Fuchsinfarbe durch Anwesenheit von Acetal, welches fast in jedem nicht sehr gut rectificirten Sprit vorhanden ist, sofort zerstört, so dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von wenig Aldehyd und viel Acetat die Reaction entweder gar nicht oder nur sehr schwach auftritt. — Wirklich sichere Reactionen auf Aldehyd sind bis jetzt nur sein reducirendes Verhalten zu ammoniakalischer Silberlösung und zu ammoniakalischer Permanganatlösung, leider aber nur zutreffend, wenn hinreichend Aldehyd vorhanden ist. Eine sichere Reaction, um Aldehydspuren im Spiritus nachzuweisen, ist bis jetzt nicht bekannt.

---

1) Chem. Ztg. 1891, No. 4 durch Pharm. Centralh. 1891, 159.
2) durch Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 13.
3) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1891, 208.

Zur *Untersuchung des im Handel befindlichen Alkohols*; von F. Möhler[1]). Die Untersuchungen des Verfassers erstrecken sich auf qualitative und quantitative Ermittelung von Säuren, Estern, Aldehyden, Furfurol, Alkoholen hoher molekularer Konstitution, sowie stickstoffhaltiger Körper, wie Salze des Ammoniaks, Amide, Pyridinbasen und Alkaloïde. Die Methode bedarf 500 cc Alkohol, der stets in einer Verdünnung von ca. 50 % angewandt wird. Bei Untersuchung von Liqueuren und solchen alkoholischen Flüssigkeiten, die feste Stoffe gelöst enthalten, wird zunächst im Sandbade eine Menge von 300 cc abdestillirt, in manchen Fällen empfiehlt es sich, zur Erlangung schwerer siedender Antheile, vorsichtig bis zur Trockne abzudestilliren. In die Vorlage giebt man einige Cubikcentimeter reinen Alkohols, um so einen Verlust der zuerst übergehenden Ester zu vermeiden. Säure und Ester. Dieselben werden auf Essigsäure und Essigsäureäthylester berechnet und ihr Gehalt durch Verseifung mit Normalkali bestimmt, indem man den Alkohol am Rückflusskühler eine Stunde mit einer bekannten Menge Normalkali kocht und nach Beendigung der Verseifung mit Normalsäure zurücktitrirt. Das verbrauchte Aetzkali hat zur Neutralisation der freien Säure sowie zur Verseifung der vorhandenen Ester gedient. Die Menge der freien Säure wird durch acidimetrische Bestimmung mit $^1/_{10}$-Normalalkali ermittelt. Die Empfindlichkeit der Methode liegt bei einem Gehalte von 0,0004 g pro 100 cc Alkohol. Aldehyde. Die Ermittelung derselben geschieht mit fuchsinschwefliger Säure, und zwar findet die quantitative Bestimmung auf kolorimetrischem Wege statt. Die Empfindlichkeit der Methode soll bei einem Gehalte von 1 mg Aldehyd auf den Liter Alkohol liegen. Die Berechnung findet auf Aethylaldehyd statt. Furfurol. Die quantitative Ermittelung dieses Körpers findet ebenfalls auf kolorimetrischem Wege statt, und zwar bedient man sich einer Urlösung von 1 : 500000. Man fügt zu 10 cc der Urlösung sowie zu 10 cc Alkohol je 10 Tropfen Anilin und 2 cc Essigsäure, sodann beobachtet man nach 20 bis 30 Minuten die Intensität der Färbung. Höher molekulare Alkohole. Bei der Destillation werden die Aldehyde durch Zusatz von saurem Anilinphosphat zurückbehalten. Letzteres giebt mit Aldehyden genügend beständige Verbindungen, um bis zur Trockne abdestilliren zu können und damit auch alle höher molekularen Alkohole vollständig überzutreiben. Ebenso hält die freie Phosphorsäure alle im Alkohol etwa gelösten basischen Körper zurück. Die Berechnung der höher molekularen Alkohole findet auf Isobutylalkohol statt, nachgewiesen werden dieselben durch die bei der Behandlung mit reinster Schwefelsäure entstehende Braunfärbung. Man verfährt folgendermaassen: Zu 100 cc des destillirten Musters setzt man 1 cc phosphorsauren Anilins (45° B.) und erwärmt am Rückflusskühler 1 Stunde lang, sodann destillirt man bis zur Trockne ab.

---

1) Annal. de Chimie et de Physique 1891, 121 u. f.

Das aldehyd-, furfurol- und basenfreie Product wird mit dem gleichen Volum 66° B. Schwefelsäure gemischt, gelinde erwärmt und die Färbung mit der einer Urlösung verglichen, die 0,250 g Isobutylalkohol im Liter enthält. Stickstoffhaltige Körper. Man mischt 100 cc des nicht destillirten Musters mit 2 cc Phosphorsäure von 45° B. und erwärmt, bis aller Alkohol verflüchtigt ist, versetzt mit ammoniakfreiem Alkali, destillirt und bestimmt das gebildete Ammoniak mit Nessler's Reagens. Als Urlösung dient eine solche von 0,00001 g Chlorammonium im Cubikcentimeter. Verfasser fügt zum Schluss noch eine interessante Tabelle über die Analyse von Alkoholen, Liqueuren, Cognak, Rum und dergleichen bei.

Ueber den *Werth der Furfurolreactionen zum Nachweis des Fuselöles in Spirituosen.* Neumann-Wender[1]) hat die zum Nachweise des Fuselöles in Trinkbranntweinen vorgeschlagenen Methoden einer vergleichenden Prüfung unterzogen und ist zu folgenden Ergebnissen gelangt: 1. Die Probe von Jorisson ist nicht genug empfindlich, weil sie nur das im Fuselöl in geringer Menge vorkommende Furfurol anzeigt. Sie ist nicht verlässlich, da Furfurol in allen durch Gährung entstandenen und abdestillirten Producten sich bildet. Bei versüssten, gefärbten oder mit Essenzen versetzten Branntweinen, die vorher abdestillirt werden müssen, ist die Methode ganz unbrauchbar. 2. Die Reaction mit Diamidobenzol von Uffelmann besitzt dieselben Nachtheile wie die Jorisson'sche Probe, weil sie ebenfalls nur das Furfurol anzeigt. 3. Müller's resp. Eckmann's Fuselprobe ist unverlässlich, da ätherische Oel- und andere Beimengungen mit concentrirter Schwefelsäure sich ebenfalls färben und somit ein Vergleich mit der Färbung, die reiner Amylalkohol giebt, nicht zulässig ist. 4. Der spektroskopische Nachweis von Uffelmann ist bei Gegenwart von ätherischen Oelen nicht sicher. 5. Udransky's Furfurolreaction könnte nur dann ein annehmbares Resultat ergeben, wenn in dem zu untersuchenden Branntweine ausser Amylalkohol keine jener Substanzen sich befinden, die mit Furfurol und Schwefelsäure oder gar mit Schwefelsäure allein schon Färbungen geben. Keine der Furfurolreactionen kann somit auf Vollkommenheit Anspruch erheben. Sie theilen alle die Fehler der anderen Prüfungsmethoden auf Fuselöl und besitzen gar keinen Werth, wenn es sich um die Untersuchung von Spirituosen handelt, die mit ätherischen Oelen, Essenzen und sonstigen fremden Stoffen vermischt sind.

Reinigung des Alkohols für den Laboratoriumsgebrauch [2]). Zur Bereitung von alkoholischer Kalilauge und alkoholischer Silbernitratlösung ist der käufliche Alkohol oft nicht verwendbar. Man versetzt denselben so lange mit gepulvertem Kaliumpermanganat, bis er deutlich roth gefärbt erscheint. Den nach einiger

1) Zeitschr. f. Nahr.-Unters. u. Hyg. 1891, 1.
2) durch Apoth.-Ztg. 1891, 627.

Zeit eintretenden Niederschlag von Mangansuperoxyd lässt man absetzen, fügt dann eine geringe Menge Calciumcarbonat hinzu und destillirt den Alkohol ab. Es empfiehlt sich, die ersten Mengen des Destillats einer neuen, zu reinigenden Probe hinzuzusetzen. — Das Permanganat oxydirt Fuselöle, Furfurol und ähnliche Verunreinigungen des Alkohols, während das Calciumcarbonat die gebildeten Säuren wegnimmt.

Denaturirter Spiritus. Die Klagen über den denaturirten Spiritus mehren sich, besonders da, wo er zu Erhitzungszwecken in chemischen Laboratorien verwendet wird. Er soll die messingnen Berzeliuslampen in kurzer Zeit zerstören und die Platinschalen und Tiegel rasch ruiniren. J. Schenkel ist der Meinung, dass der Geruch des denaturirten Spiritus seitens vieler Händler durch Zusatz von Säuren und ätherischen Oelen „verbessert" werde, und diese die genannten Zerstörungen herbeiführen. C. Reinhardt glaubt nicht an einen absichtlichen Säurezusatz, wohl aber an eine unabsichtliche Verwechselung von Holzgeist und Holzessig. F. Fischer [1]) hält eine solche Verwechselung bei der jetzigen steueramtlichen Controlle für ausgeschlossen und ist geneigt anzunehmen, dass der zur Denaturirung selbst verwendete Spiritus die Ursache jener Zerstörungen war, indem der meist saure Spiritusvorlauf mit verwendet werde. — Jedenfalls ist denjenigen, welche genöthigt sind, über Spiritus zu erhitzen, im Interesse ihrer Messinglampen und Platingeräthe Vorsicht anzurathen.

Ueber die *Hydratationsstufen des Aethylalkohols und die Seide als Indicator.* O. N. Witt hat in einer Abhandlung „Zur Theorie des Färbeprocesses" unter anderem die Beobachtung gemacht, dass Fuchsinseide durch absoluten Alkohol fast sofort entfärbt wird, wobei der Farbstoff in den Weingeist übergeht, und dass der Farbstoff wieder zur Seide zurückkehrt, wenn man Wasser hinzufügt. A. Ganswindt [2]) bestätigt diese Beobachtung und hat weiter gefunden, dass, wenn man zu absolutem Alkohol, der durch Fuchsinseide roth gefärbt ist, vorsichtig Wasser fügt, zunächst keine Veränderung eintritt; fügt man weiter Wasser zu, so entfärbt sich plötzlich die Flüssigkeit, indem ihr gesammter Farbstoff an die Seide übergeht. Die Rückwanderung des Farbstoffes an der Seide erfolgt somit erst dann, wenn sich der Weingeist mit einer ganz bestimmten Menge Wasser verbunden hat. Nach der Ansicht des Verfassers gelingt es, unter Anwendung von Seide als Indicator in die Hydratbildungen des Aethylalkohols Klarheit zu bringen, und Verfasser behält sich vor, demnächst Analysenresultate in dieser Richtung mitzutheilen. Ferner wünscht der Verfasser, der Seide als Indicator eine allgemeinere Anwendung zu geben, da sich alle unsere maassanalytischen Farbenreactionen nicht annähernd mit der Schärfe vollziehen sollen, wie die oben erwähnte. Der chemische Vorgang, der sich zwischen Fuchsinseide und absolutem Alkohol abspielt, ist (entgegen der

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 298. 2) Pharm. Centralh. 1891, 119.

Ansicht Witt's) nach dem Verfasser folgender: Das Fuchsin bildet mit dem Weingeist ein Fuchsinalkoholat, das zur Seidenfaser keine Verwandtschaft besitzt; in wässeriger Lösung ist das Fuchsin als Fuchsinhydrat enthalten, das in der Fuchsinseide chemisch gebunden ist. Wirkt nun absoluter Alkohol auf Fuchsinseide ein, so wird der Fuchsinseide zunächst das Hydratwasser entzogen, und die Verbindung zwischen Fuchsin und Seide wird aufgehoben, der Farbstoff bildet mit dem Alkohol ein Alkoholat. Fügt man nun Wasser zu, so wird das Alkoholat in Hydrat übergeführt, das sich sofort mit der Seide zu Fuchsinseide verbindet.

c. Dreisäurige Alkohole der Formel $C_nH_{2n+2}O_3$.

Glycerin. Die von dem Arzneibuche aufgenommene *Prüfung des destillirten Glycerins mit ammoniakalischer Silberlösung* ist nach Gehe & Co. [1]) zu weit gehend, und können sie nach sorgfältigster Prüfung aller derzeit im Handel befindlichen destillirten Glycerine sagen, dass keines derselben die Probe aushält. Da sich unter den von ihnen geprüften Glycerinen auch solche befanden, die von anderer Seite als durchaus probehaltig bezeichnet wurden, so liegt darin schon ein Beweis, dass es auf peinliche gleichmässige Einhaltung aller dabei in Betracht zu ziehenden Manipulationen ankommt, um überhaupt übereinstimmende Resultate zu erzielen. Der wesentlichste Grund für die Verschiedenheit der gewonnenen Resultate liegt in der wechselnden Temperatur der „siedenden“ Mischung. Dieselbe entwickelt bei 50 bis 85° C. sichtbare Ammoniakblasen, je nachdem das Erwärmen im Wasserbade oder über freiem Feuer vorgenommen wird, und dabei der Inhalt des Probircylinders geschüttelt wird oder nicht. Ueber dem Bunsenbrenner ist die Temperatur überhaupt nicht genau zu controlliren, da die der Flamme zunächst liegenden Theile stets erheblich höher erwärmt sind als die oberen Schichten. Das Einträufeln der 3 Tropfen Silbernitratlösung in die siedende Flüssigkeit hat dabei auch seine Schwierigkeit, und entfernt man die Mischung vor dem Eintröpfeln vom Brenner, so siedet sie nicht mehr. Aus diesen Gründen dürfte das Erhitzen im Wasserbade vorzuziehen sein. Welche Temperatur dabei als maassgebend zu betrachten ist, ist vorläufig eine offene Frage. Sämmtliche von Gehe & Co. bisher untersuchten destillirten Glycerine des Handels bewirkten, sobald die Temperatur auf 90° C. gestiegen war, eine theilweise Reduction der Silberlösung, die sich durch Färbung der Mischung innerhalb 5 Minuten verrieth. Dass es andererseits eine Anzahl Körper giebt, welche, in geringer Menge im destillirten Glycerin enthalten, die Reductionserscheinungen zu verlangsamen vermögen — so z. B. Fettsäuren und Gelatinelösung —, ist hinlänglich bekannt. Man wird sich, sofern man die Behandlung in der Wärme nicht ganz fallen lassen will, mit

1) Handelsber. von Gehe & Co., April 1891, 51.

einem Erwärmen im Wasserbade auf 50° C. begnügen müssen. Das dürfte in der That auch vollständig genügen, selbst geringe Spuren von Acroleïn nachzuweisen, welchem diese Probe gilt.

Auch J. Lüttke[1]) stellte Untersuchungen an über die Ammoniaksilberprobe, deren Werth und auf die Möglichkeit der Beschaffung eines probehaltigen Glycerins. Lüttke hat 21 Proben reinen Glycerins verschiedenen Ursprungs geprüft und kommt zu folgendem Ergebniss: 1. Der Siedepunkt eines Gemisches von Ammoniak, Wasser und Glycerin liegt bei 100°. 2. Ein Erhitzen des obigen Gemisches zum Siedepunkt ohne Ammoniakverlust ist nicht möglich. 3. Alle vorkommenden Glycerine färben sich beim Erhitzen zum Sieden, und eine Differenzirung der einzelnen Proben ist nicht zu ermöglichen. 4. Geringer Gehalt des Glycerins an Arsen kann mittels der Ritsertschen Ammoniaksilberprobe nicht nachgewiesen werden. 5. Acroleïn, sowie aldehydartige Körper werden durch Ritsert's Ammoniaksilberprobe nicht nachgewiesen. 6. Acroleïn entsteht thatsächlich bei der Destillation des Glycerins in nicht zu geringen Mengen, es lässt sich sehr leicht mittels ammoniakalischer Silberlösung oder fuchsinschwefliger Säure nachweisen. 7. Sogenannte raffinirte Glycerine werden ebenfalls durch Ritsert's Ammoniaksilberprobe beim Erhitzen bis zum Sieden verändert.

E. Ritsert[2]) bespricht in einer Entgegnung vornehmlich die Siedepunktsverhältnisse der Mischung von Ammoniak, Wasser und Glycerin (siehe oben 1) und führt u. A. Folgendes an: Unter „Sieden" versteht man das lebhafte Verdampfen durch die ganze Masse unter Aufwallen. Man wird also ein Gemisch von Salmiakgeist und Glycerin nicht als siedend bezeichnen, wenn einige kleine Bläschen aufsteigen, wenn die Flüssigkeit „perlt", sondern erst dann, wenn die ganze Flüssigkeit ins Aufwallen, ins Kochen geräth. Nur dieses Erhitzen bis zum Aufwallen durch die ganze Flüssigkeit ist von Ritsert und sicher auch von der Pharmakopöecommission unter „Erhitzung bis zum Sieden" verstanden worden. Behufs Feststellung des Verhaltens der Glycerinammoniakmischung nach dieser Richtung hin stellte Ritsert folgenden Versuch an: Auf einem Sandbade wurden in einer tubulirten Retorte 300 cc officinellen Salmiakgeistes erhitzt; ein in die Flüssigkeit eintauchendes Thermometer zeigte die darin herrschende Temperatur, und ein vorgelegter Liebig'scher Kühler gestattete die Condensation der übergehenden wässerigen Dämpfe. Bei einer Temperatur von 40 bis 50° stiegen vereinzelte kleine Bläschen auf, und nahe 72° begann die Flüssigkeit zu sieden, d. h. allseitig von innen heraus Blasen zu werfen; bei 75° begannen sich in der Vorlage Flüssigkeitstropfen zu sammeln. Dieses Sieden wurde eine halbe Stunde lang fortgesetzt, wobei nach und nach die Temperatur auf 95° stieg. Nun wurde die Destillation unterbrochen. In der Vorlage hatten sich 30 cc Ammoniakliquor an-

1) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 262. 2) ebenda 271.

gesammelt, in der Retorte waren 250 cc Flüssigkeit verblieben, also war ein Verlust von 20 cc durch entweichendes Ammoniak eingetreten. Der gleiche Versuch wurde nun mit einer Mischung aus 150 cc Glycerin und 150 cc Ammoniakliquor ausgeführt. Bei diesem Versuch begann das Aufsteigen von kleinen Gasbläschen gegen 60° und das eigentliche Sieden der Flüssigkeit bei ungefähr 80°. Allmälig steigerte sich die Temperatur, und sie stieg in fast ganz gleichmässiger Weise auf 110°, nach 2 Stunden stand das Thermometer bei 120°. Um die Resultate seiner Versuche sicher zu stellen, gab Ritsert in Reagircylinder je 2 cc Glycerin und 2 cc Ammoniakliquor, befestigte mittels eines Korkes ein in die Mischung hineinragendes Thermometer und erhitzte nun über freier Flamme, im Wasserbade und im Luftbade. Ueberall ergab sich, dass unter 60° kleine Gasbläschen aufstiegen und bei ungefähr 80° die Flüssigkeit ins Sieden kam. — Durch diese Beobachtungen erledigt sich nach Ritsert's Ansicht Punkt 1, 2, 3 u. 7 der Thesen Lüttke's; Punkt 4 und 5 wurde schon einmal von einer chemischen Fabrik besprochen, Punkt 6 ist wohlbekannt. — Zum Schluss bemerkt Ritsert, dass ihm von drei verschiedenen Firmen Glycerine vorlagen, welche die Silberprobe der Pharmakopöe aushielten.

Diese Meinungsverschiedenheiten bezüglich des Siedepunktes der Glycerinammoniakmischung führten zu einer weiteren Polemik zwischen Lüttke[1]) und Ritsert[2]). Festgestellt wurde sodann von Schreber[3]), dass ein Gemisch von 10 %igem Ammoniak und Glycerin (spec. Gew. 1,2290 bei 6°) zu gleichen Theilen bei 81,5° C. siedet, wenn das Sieden im geschlossenen Raume, also bei Vermeidung jeden Verlustes an Ammoniak vorgenommen wird.

Wie J. Lüttke[4]) nachgewiesen hat, verflüchtigt sich der grösste Theil des Ammoniaks, wenn man das fragliche Gemisch im offenen Glase erhitzt. Aus den in Schreber's Arbeit mitgetheilten Gründen wird also das Gemisch beim Erhitzen im offenen Glase einen noch weit höheren Siedepunkt haben. Im Uebrigen ist die Thatsache, dass der Siedepunkt des Gemisches bei 75° liegt, eine feste Stütze für seine Behauptungen, denn es ist bei dieser Temperatur nicht möglich, eine Differencirung der mit Silber und Ammoniakflüssigkeit erhitzten Glycerine vorzunehmen.

Schreber[5]) stellte sodann die von Ritsert und Lüttke geäusserten Ansichten nochmals zusammen und schlägt vor, an Stelle des Ausdruckes: „Erhitzen bis zum Sieden" zu setzen „Schnelles Erhitzen in enghalsigen Gefässen bis auf 85° C.".

Die von Schreber in der obigen Mittheilung gemachten Ausführungen gaben E Ritsert[6]) Anlass zu einer nochmaligen Erwiderung.

A. Bernick[7]) theilt im Anschluss an die Aeusserungen

---

1) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 278, 289. 2) ebenda 284. 3) ebenda 316. 4) ebenda 317. 5) ebenda 384. 6) ebenda 401. 7) Pharm. Ztg. 1891, 36, 593.

über Glycerin im Handelsbericht von Gehe & Co. mit, dass er bei Anstellung der Ammoniaksilberprobe ein und dasselbe Glycerin verschieden beurtheilt und gefunden habe, dass der Ausfall der Prüfung in hohem Maasse von dem Grad der Reinheit des Reagensglases abhängig sei. Bei Anwendung eines extra gereinigten, besonders von dem scheinbar Fetten befreiten Reagensglases wurde keine Reduction des Ammoniaksilbers bei einem Glycerin beobachtet, welches zuvor die Probe nicht ausgehalten hatte.

Die Redaction der Pharm. Centralh. [1]) bemerkt am Schluss eines über die vorstehenden Veröffentlichungen gegebenen Referats, dass man auf Grund dieser Untersuchungen die Reaction des Glycerins mit der betreffenden Ammoniak-Silberlösung nach Ph. Germ. III. bei einer Temperatur von gegen 80° wird ausführen müssen. Welche Körper bei dieser Temperatur eine Reduction bewirken, bedarf noch der Aufklärung.

Als Bedingungen für die *Krystallisationsfähigkeit des Glycerins* bezeichnet E. F. in Union pharm. [2]): 1. Concentrationsgrad von 31° B. (1,27 spec. Gew.), 2. eine sehr niedrige Temperatur und 3. anhaltendes Schlagen oder Schütteln der Masse. Bemerkenswerth sind weiterhin folgende Beobachtungen: Krystallisirtes Glycerin, welches im Wasserbade geschmolzen wurde und längere Zeit auf demselben verweilte, ist nicht mehr geeignet, durch Kälte in krystallinischen Zustand versetzt zu werden, selbst nicht bei lange fortgesetzter Einwirkung einer Kältemischung. Durch Einführung einiger Krystalle bei entsprechender Temperatur kann jedoch dasselbe Glycerin wieder zum Erstarren gebracht werden. Einige Krystalle, in ein Glycerin anderer Herkunft und von einer Dichte über 30° B. gebracht, veranlassen dessen Krystallisation. Krystallisirtes Glycerin schmilzt sehr langsam bei + 13 bis 15°; hingegen bewahrt es seine Krystallform unbegrenzt, wenn seine Temperatur + 10° nicht übersteigt.

Gefriertemperaturen von Glycerin-Wassermischungen [3]).

Erstarrungs-temperatur	Gehaltsprocente H_2O	Gehaltsprocente Glycerin
—1,58	90	10
—12,50	64	36
—12,65	54	46
—29,72	42	58
—33,07	30	70

Ueber die *Bestimmung des Glycerins in Fetten* siehe Aether organischer Säuren (Fette), in Seifen s. diese.

d. Sulfone.

Ueber Sulfone in chemischer und physiologischer Beziehung mit Einschluss einiger neuer Trisulfone berichtet E. Laves [4]).

1) Pharm. Centralh. 1891, 32, 384. 2) durch Pharm. Ztg. 1891, 443.
3) durch Apoth.-Ztg. 1891, 110. 4) Arch. d. Pharm. 1891, 229, 448.

In der Arbeit werden die systematischen Untersuchungen von Baumann und Kast besprochen, aus welchen hervorgeht, dass die Wirkung der Sulfone von ihrer chemischen Lagerung und Zusammensetzung abhängig ist. Die durch Oxydation erhaltenen Sulfone wirken nur bei Gegenwart von Aethylgruppen, welche tertiär oder quaternär an Kohlenstoff gebunden sind. Die Intensität der Wirkung steht in directem Verhältniss zu der Anzahl der im Molekül enthaltenen Aethylgruppen; Methylgruppen in gleicher Bindung führen hypnotische Wirkung nicht herbei. Solche aethylhaltige Sulfone können aber nur dann wirken, wenn sie in Wasser ziemlich löslich sind und im Organismus langsam Zersetzung erleiden. E. Laves stellte durch Oxydation von Trithioessigsäureaethylester, $CH_3C(SC_2H_5)_3$ ein Trisulfon, das Triaethylsulfonmethylmethan, $CH_3C(SO_2C_2H_5)_3$ dar, welches seiner Zusammensetzung nach auf Grund der Beobachtungen von Baumann und Kast ein wirksames Schlafmittel sein musste. Die angestellten physiologischen Versuche ergaben aber, dass dies Sulfon die zu einer hypnotischen Wirkung erforderliche langsame Zersetzung im Körper nicht erfährt, daher unwirksam ist.

e. Fettsäuren der Formel $C_nH_{2n}O_2$, Aldehyde, Ketone und Substitute.

Ameisensäure. Quantitative Bestimmung der Ameisensäure neben Essig- und Buttersäure; von A. Scala[1]). Auf die Eigenschaft der Ameisensäure, Quecksilberchlorid zu Chlorür zu reduciren, hatten Portes und Ruyssen eine Bestimmungsmethode dieser Säure zu gründen versucht. Sie verfuhren in der Weise, dass sie zu 25 cc einer 10 %ig. Lösung des zu untersuchenden Gemisches 200 cc einer Quecksilberchloridlösung, welche 45 g Sublimat im Liter enthielt, sowie 5 g Natriumacetat zusetzten. Sie erhitzten dann die Mischung eine Stunde lang auf dem Wasserbade und bestimmten die Menge des unverändert gebliebenen Quecksilberchlorids durch Titration mit Jodkaliumlösung. Die Resultate waren jedoch wenig befriedigend, stets etwa um ein Viertel zu niedrig; letztere Grösse brachten Portes und Ruyssen daher als Correctur an den Analysenwerthen an. Zu besseren Ergebnissen gelangte Scala, indem er direct das ausgeschiedene Quecksilberchlorür zur Wägung brachte. Er bringt die zu untersuchende, abgewogene Flüssigkeit in ein Becherglas, fügt gesättigte Quecksilberchloridlösung im Ueberschuss zu und erhitzt die mit einem Uhrglase bedeckte Mischung zwei Stunden auf dem Wasserbade. Sodann wird der ausgeschiedene Calomel in üblicher Weise auf gewogenem Filter gesammelt, ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Enthält die Flüssigkeit freie Ameisen-, Essig- oder Buttersäure, so muss

1) Gazz. chim. ital. 1890, 393.

dieselbe, um Verluste zu vermeiden, vor dem Sublimatzusatz mit Kaliumcarbonat genau neutralisirt werden. Die Gegenwart von Essig- oder Buttersäure beeinträchtigt die Reaction nicht. Den angeführten Beleganalysen zufolge ist die Methode ziemlich genau, indem die Werthe nur um 0,26 bis 1,39 % der angewendeten Ameisensäure zu niedrig ausfielen.

Lithiumformiat. L. Hübner[1]) bespricht das Vorkommen der Ameisensäure in der Natur und ihre desinficirenden und antiseptischen Eigenschaften und schlägt vor, ihren Heilwerth — etwa in der Form des ameisensauren Salzes des Lithiums — zu prüfen.

Essigsäure. Ueber das *specifische Gewicht der Essigsäurelösungen;* von E. Nickel[2]). Beim Eisessig tritt beim Vermischen mit Wasser bis zu einer gewissen Grenze ein Steigen des specifischen Gewichtes ein und erst wenn der Säuregehalt unter etwa 80 % sinkt, zeigt sich das gewöhnliche Verhalten. Es heisst deshalb in den Lehrbüchern, dass durch die Bestimmung des spec. Gew. nur dann die Concentration ermittelt werden könne, wenn der Procentgehalt bereits annähernd bekannt sei. — Dies ist nicht der Fall; es lässt sich stets durch das spec. Gew. der Procentgehalt festsetzen. Denkt man sich die Dichte (bei 15°) graphisch dargestellt, so steigt die Curve für die Werthe von 0 bis zu etwa 80 % allmälig an, erreicht das Maximum mit dem Zahlenwerthe 1,0748 (etwa 10° Bé.) und fällt von da ab bis wieder auf 1,0553 (etwa 7 1/2° Bé.). Die Dichte der reinen wasserfreien Essigsäure beträgt ebensoviel wie diejenige einer Lösung von 43 %. Liegt die Dichte unter 7 1/2° Bé., so ist die Concentration der Lösung eindeutig bestimmt, liegt dieselbe jedoch über 1,0552 (7 1/2° Bé.), so ist die Concentration zweideutig bestimmt. Ist die Dichte z. B. 1,0674 oder 9° Bé., so könnte der Säuregehalt 94 % oder aber auch nur 58 % betragen. Die Entscheidung zwischen beiden Werthen wird dadurch getroffen, dass man die Probe mit Wasser verdünnt. Steigt die Dichte durch Verdünnen, so ist der höhere Werth zu nehmen, sinkt die Dichte, so ist der kleinere Werth als die wirkliche Stärke zu bezeichnen.

Acet. pyrolignos. rectificat. Die Vorschrift der Pharm. Germ. III, dass 100 cc Kaliumpermanganatlösung durch 10 cc Acet. pyrolignos. sofort entfärbt werden müssen, ist nach v. Kunitzki[3]) jedenfalls so zu verstehen, dass die ursprüngliche, charakteristische, violettrothe Farbe zerstört werden muss, ohne gerade farblos zu werden. Durch organische Substanzen nimmt bekanntlich Permanganatlösung eine braune Färbung an, weshalb auch in diesem Falle die violettrothe Farbe zuerst in eine bräunliche übergeht. Ein dem Verf. zur Verfügung stehendes Präparat erzielte diese Reaction sofort; es erfolgte sodann nach einigen Minuten eine Trennung des Desoxydationsproductes der Perman-

---

1) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 123. 2) Chem. Ztg. 1891, 1793.
3) Ph. Ztg. 1891, 36, 23.

ganatlösung durch Bildung eines dunkelbraunen Niederschlages mit überstehender wasserheller Flüssigkeit. Mit wenigen Tropfen Schwefelsäure lässt sich dieser Bodensatz in Lösung bringen, ein Zusatz derselben würde also die störende Fällung verhindern können.

Auch Brucker[1]), welcher zuvor einen Holzessig bemängelt hatte, weil derselbe der Kaliumpermanganatprobe nicht entsprach, berichtete, dass ihm hinterher eine Probe von rectificirtem Holzessig vorgelegen habe, welche die Prüfung mit Kaliumpermanganat vollständig aushielt und zwar nach Zusatz desselben sofort klar wurde.

Ueber die *Darstellung von Bleiessig* nach dem Arzneibuch berichtet Karl Imendörffer[2]). Derselbe hat Versuche angestellt, um festzustellen, ob sich nach dem Wortlaut des Arzneibuches ein Bleiessig mit dem verlangten specifischen Gewicht 1,235—1,240 herstellen lässt, und gefunden, dass 1. wenn die Vorschrift des Arzneibuches beibehalten wird und eine Bleiglätte mit 2 % Glühverlust zugelassen ist, das specifische Gewicht des Bleiessigs zu 1,225—1,230 zu normiren ist; 2. wollte man dasselbe zu 1,230—1,235 normiren, so dürfte eine Bleiglätte mit nicht mehr als 1,5 % Glühverlust zuzulassen sein; 3. soll das bisherige specifische Gewicht von 1,235—1,240 beibehalten werden, so ist entweder die Befreiung der Bleiglätte vom Kohlensäuregehalte geboten, wobei indessen, wie Versuche zeigten, die Bildung von Mennige hinderlich werden kann, oder aber, was die Darstellungsweise sehr vereinfacht, es ist die Menge der Bleiglätte zu vermehren, und zwar, wenn 2 % Glühverlust zulässig sind, von 10 auf 11,5; wenn nur 1,5 % zulässig sind, von 10 auf 11; 4. das Zusammenschmelzen von Bleizucker und Bleiglätte mit wenig Wasser ist belanglos, da vorhandenes Oxyd auch in der Kälte völlig in Lösung geht, vorhandenes Carbonat auch in der Wärme nicht gelöst wird.

Propionsäure. Von R. Gaze[3]) wurden auf Veranlassung E. Schmidt's eine Reihe von Salzen der Propionsäure dargestellt und einige überhaupt zum ersten Male in Krystallen erhalten; sämmtliche Salze wurden analysirt. Es sind dies: Calcium-, Baryum-, Zink-, Kupfer-, Cadmium-, Magnesium- und Bleisalz.

Zur *Constitution des Leucins;* von E. Schulze und A. Likiernik[4]). Das Leucin ist bekanntlich eine Amidocapronsäure, jedoch wusste man bisher nicht, von welcher Capronsäure es sich ableitet. Durch Vergleichung der synthetisch dargestellten Amidocapronsäuren mit dem inactiven Leucin, welches man durch Erhitzen von Eiweissstoffen mit Barytwasser auf 160° leicht erhalten kann, fanden sie, dass das inactive Leucin identisch ist

1) Ph. Ztg. 1891, 36, 28. 2) Ph. Ztg. 1891, 36, 684. 3) Arch. d. Pharm. 1891, 229, 486. 4) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 24, 669.

mit der α-Amidobutylessigsäure. Dagegen ist die normale α-Amidocapronsäure verschieden von dem inactiven Leucin.

Verseifung. Nach Kossel und Obermüller[1]) erfolgt die *Verseifung von Fettsäureestern* und ähnlichen Verbindungen schon bei gewöhnlicher Temperatur und sehr glatt durch Einwirkung von Natriumäthylat. Zu dem Zwecke lösen sie fette Oele, Walrat, chinesisches Wachs oder Wollfett in Aether, Petroläther oder Benzol und fügen Natriumäthylat hinzu oder sie setzen zu der Lösung der Fette u. s. w. in den angeführten Medien Alkohol und tragen Natrium in die Lösung ein, wobei dann die Bildung von Natriumäthylat in der Lösung selbst stattfindet. Durch Natriumäthylat erfolgt die Verseifung des Wollfetts, welche durch wässerige Alkalien so gut wie gar nicht, durch alkoholische Alkalilösungen nur sehr schwierig (nach 24—36 Stunden) und selbst dann noch unvollständig ausführbar ist, ohne Schwierigkeiten. 1 kg Wollfett erfordert zur Verseifung 50—60 g Natrium.

Untersuchung von Seifen. E. Dieterich[2]) hat einige zu medicinischen Zwecken benutzte Seifen auf freies Alkali und freie Fettsäuren nach dem Helfenberger Aussalzverfahren untersucht. Gelegentlich dieser Analysen hatte Dieterich einige Proben Kochsalz unter der Hand, das, obwohl eine vollkommen neutrale wässerige Lösung gebend, mit absolutem Alkohol gekocht, an diesen einen Körper saurer Natur abgab; 10 g dieses Salzes mit 30 cc absoluten Alkohols gekocht, gebrauchten 2,5 cc $^1/_{10000}$-Normal-Kalilauge zur Neutralisation. Die Prüfung der *Sapo medicat.* auf freies Alkali mit Phenolphtaleïn seitens der Ph. Germ. III hält Verfasser für zu weitgehend für die Praxis; da nun jede Seife geringe Mengen freien Alkalis und freier Fettsäure enthält, so kann eine Seife die Phenolphtaleïnprobe nur dann aushalten, wenn das freie Alkali durch Lagern in Carbonat übergegangen ist, oder die Menge der freien Fettsäure die des freien Alkalis überwiegt, so dass beim Lösen in Weingeist ein Ueberschuss von Säure verbleibt, nachdem das Alkali gesättigt ist. Verfasser hält nun einen Ueberschuss an freier Fettsäure für viel störender als einen solchen an freiem Alkali, da die freie Säure ein baldiges Ranzigwerden der Sapo medicat. bedingt, und wünscht, dass an Stelle der Prüfung auf freies Alkali eine solche auf freie Fettsäure gesetzt wäre. Die Mittelwerthe der bei den Analysen erhaltenen Zahlen sind in umstehender Tabelle zusammengestellt.

Ueber die *Bestimmung gebundenen Alkalis in Seifen;* von A. Wilson[3]). Bei der Verseifung vom Palm-, Nussöl, Cocosnussöl ist die Bestimmung des zum Neutralisiren der Fette erforderlichen Na_2O in Folge der Löslichkeit der niederen Fettsäuren eine ungenaue. Die Differenz ist je nach der Natur des betreffenden Fettes bald eine grössere, bald eine geringere, wird jedoch durch folgendes Verfahren vermieden. 1) Das Alkali wird in jeder

1) Pharm. Ztg. 1891, 354. 2) Helfenb. Annalen 1890, 86.
3) Chemical News 1891, 205.

Sapo	Freies Alkali Proc.	Freie Fettsäure als Oelsäure berechnet Proc.
kalinus ad Spir. saponatum . .	0,56 bis 0,95	0,28 bis 1,69
kalinus Pharm. Germ. III . . .	0,42 bis 1,06	0,28 bis 1,97
medicatus Pharm. Germ. III . .	0,14 bis 0,39	1,10 bis 1,80
oleïnicus	0,33 bis 0,56	0,56 bis 2,80
stearinicus	0,33 bis 0,78	0,42 bis 1,55

Form durch Titration mit Normalsäure in gewöhnlicher Weise bestimmt. 2) Ein anderer Gewichtstheil der Seife wird in einer Erlenmeyerschen Flasche mit einem leichten Ueberschuss von verdünnter H_2SO_4 zersetzt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Fettsäuren sich ganz klar abgeschieden haben. Hierauf kühlt man die Flasche in Eiswasser ab und filtrirt, wäscht dann die Fettsäuren 3 mal mit 250 cc siedenden Wassers aus, indem man jedesmal zuvor sie erkalten lässt, und filtrirt aufs Neue. Die vereinigten Filtrate sind auf 1 Liter zu verdünnen, 500 cc versetzt man in einem mit weisser Unterlage versehenen Becherglas mit Methylorange, giebt dann so viel N.-zehntel Alkalilösung zu, bis die frühere Färbung wieder entstanden ist, versetzt mit etwas Phenolphtaleïnlösung und hierauf wieder soviel Normallösung, bis eine bleibende Rosafärbung da ist. Die Zahl der bei der letzten Titration verbrauchten cc entsprechen den löslichen Säuren und werden als Caprylsäure berechnet. Die in der Flasche und auf dem Filter enthaltenen Fettsäuren werden getrocknet, gewogen, alsdann in Alkohol gelöst und mit alkoholischer $^1/_2$ N.-Lösung titrirt. Das so verbrauchte Alkali, addirt zu der zur Neutralisation der löslichen Säuren erforderlichen Alkalimenge und in seiner Gesammtsumme abgezogen von dem Gesammtalkali repräsentirt das in anderer, als Seifenform vorhandene Alkali. — Man kann auch die Seife mit Normalschwefelsäure zersetzen und das zur Neutralisation des Methylorange erforderliche Alkali notiren und es von der Gesammtsäure abziehen, wodurch die dem in allen Formen vorhandenen Alkali äquivalente Säuremenge erhalten wird. Man hat auf diese Weise das gesammte Alkali, das gebundene, die unlöslichen Fettsäuren und die löslichen. Folgendes Beispiel erläutert das Verfahren.

Cocosnussölseife: Das Gesammtalkali entspricht bei der Titration 2,06 % Na_2O. Das Gewicht der Seife = 17,145 g. Gewicht der unlösl. Fettsäuren = 2,29 = 13,35 %. Anzahl der cc von $^1/_2$ N.-Alkali, die zur Neutralisation nöthig = 16,1 = 8,05 normal. cc von $^1/_{10}$ N.-Alkali zur Neutralisation der löslichen Fett-

säuren = 4,2 = 0,42 normal. cc des $^1/_{10}$ N.-Alkalis zur Neutralisation der löslichen Fettsäuren = 4,2 = 0,42 normal = 0,36 % löslicher (Capryl) Säure.

Das für lösliche und unlösliche Fettsäuren verbrauchte Gesammtalkali in cc = 8,47 norm. $\frac{8{,}47 \times 0{,}031 \times 100}{17{,}145} = 1{,}53\,\%$ gebundenes Alkali. Die geprüfte Seife enthält also 2,06 % Gesammtalkali, 1,53 % gebundenes, 0,53 % ungebundenes, 0,36 lösliche Fettsäuren (Caprylsäure), 13,35 % unlösliche, 13,71 % Gesammtfettsäure.

Zur *Bestimmung des Glycerins in der Seife* löst man nach J. Spencer[1]) 5 g Seife in heissem Wasser, zersetzt mit verdünnter H_2SO_4 und filtrirt nach einer halben Stunde die abgeschiedenen Fettsäuren ab, wäscht mit ein wenig Wasser nach, neutralisirt das Filtrat mit Baryumcarbonat, filtrirt und verdampft das Filtrat auf dem Wasserbade zur Sirupsconsistenz. Dem Rückstand entzieht man das Glycerin durch ein Gemisch von 1 Theil Aether und 3 Theilen 95gradigen Alkohols, verdampft die filtrirte alkoholisch-ätherische Lösung auf dem Wasserbade, unterwirft den Rückstand wiederholt derselben Behandlung und wiegt zuletzt das reine Glycerin nach dem Trocknen im Exsiccator. Von einem Dutzend angeblich glycerinhaltiger Seifen enthielten 6 solches von 5,91 bis 36,4 %. Als gute qualitative Reaction auf Glycerin wird empfohlen, die zu prüfende Substanz mit ein wenig Pyrogallussäure und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure so lange zu erhitzen, bis die Mischung sich geröthet hat; fügt man dann eine Spur Zinnchlorür zu, so entsteht eine violettrothe Färbung.

Chloralamid. Bei Bereitung von Chloralamid-Lösungen ist zu berücksichtigen, dass durch Erwärmen über 60° C. das Chloralamid zersetzt wird. Die Lösungen sind daher immer kalt herzustellen[2]).

Chloralimid $CCl_3-CH=NH$, nicht zu verwechseln mit dem unter dem Namen Chloralamid in den Handel gebrachten Chloralformamid, bildet farblose, geruch- und geschmacklose, lange Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 166° C., unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether, in Chloroform und Oelen. Choay glaubt, dass das Chloralimid sowohl das Chloralformamid als auch das Chloralammonium in ihren hypnotischen Wirkungen übertreffe, weil es bei gleicher Dosis mehr Chloroform abspaltet als diese beiden Körper. Ein weiterer Vortheil des Chloralimids besteht noch in dessen Beständigkeit gegenüber den Einflüssen von Licht, Luft und Wärme. Die Dosierung ist die gleiche wie beim Chloralhydrat. Das Medicament kann in Oblaten, Pillenform sowie in alkoholischen Lösungen oder in Oel gelöst in Form einer Emulsion verabreicht werden[3]).

---

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1891, 23, 560. 2) durch Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. 1891, 701. 3) Bericht von E. Merck 1891, 23.

Ueber die *Einwirkung von Borax auf Chloralhydrat.* M. A. Dujardin [1]) macht darauf aufmerksam, dass es nicht gleichgültig ist, ob eine Lösung von Borax und Chloralhydrat in Wasser bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur bewirkt wird. Er hat festgestellt, dass bei einer Temperatur, die sich dem Siedepunct des Wassers nähert, in einer solchen Lösung Chloroform gebildet wird. Wenn man eine bezügliche Lösung kocht, so wird sie durch die Verflüchtigung des gebildeten Chloroforms nach kurzer Zeit weder dieses noch auch Chloral enthalten. Wo man also eine Borax- und Chloralhydratlösung zu bereiten hat — etwa für ein Gurgelwasser —, da wird die Bereitung auf kaltem Wege resp. durch Auflösen des Chloralhydrats in der wieder erkalteten Boraxlösung zu geschehen haben. In diesem Falle soll das Chloralhydrat unverändert bleiben.

Ueber einige *Verbindungen des Trichloraldehyds* berichtete L. Reuter [2]). A. Chloralhydrat und Antipyrin. Reuter wendet sich gegen die Annahme, dass die von ihm dargestellte Verbindung Dehydrotrichloraldehydphenyldimethylpyrazolon identisch sei mit dem von Béhal und Choay studirten Monochloralantipyrin oder mit Bardet's Hypnal; dagegen ist letzteres identisch mit dem Monochloralantipyrin von Béhal und Choay. Das unter Wasserabspaltung entstehende Präparat Reuter's schmilzt bei 186—187° C. und wird erhalten, wenn man je 1 Mol. $CCl_3CH\langle{}^{OH}_{OH}$ (= 165,5) mit je 1 Molekül $C_{11}H_{12}N_2O$ (= 188,0) mischt und in einem Kolben einige Zeit auf 100—110° C. erwärmt. Aus der erkalteten öligen Flüssigkeit scheiden sich anfänglich einzelne Krystalle ab, später erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei; durch Umkrystallisation aus Alkohol wird das Präparat rein erhalten. Dasselbe ist in Wasser unlöslich und hat bei etwaiger therapeutischer Verwendung vor dem Chloralhydrat und dem wasserlöslichen Mono- und Bichloralantipyrin den Vorzug der Geschmacklosigkeit. — Béhal und Choay stellten dar a) eine Verbindung von je 1 Mol. $CCl_3.CH\langle{}^{OH}_{OH}$ mit je 1 Mol. $C_{11}H_{12}N_2O$, welche sie Monochloralantipyrin nennen; sie löst sich zu 6—7 % in Wasser, krystallisirt in Oktaëdern, schmilzt bei 67—68° (nach E. Merck bei 58—60°); und wurde von Bardet Hypnal genannt; b) eine Verbindung von 2 Mol. $CCl_3.CH\langle{}^{OH}_{OH}$ mit 1 Mol. $C_{11}H_{12}N_2O$; sie ist zu 10 % in Wasser löslich, schmilzt bei 67—68° und wird als Bichloralantipyrin unterschieden. Beide Verbindungen lösen sich in Alkohol, beide geben in wässriger Lösung die Antipyrin-Eisenchloridreaction. Der Geschmack beider Verbindungen ist ein unangenehmer.

Reuter giebt folgende Darstellungsmethode an: 1. Monochloralantipyrin (Hypnal). Mischt man 1 Mol. (= 188,0) Anti-

---

1) durch Apoth. Ztg. 1891, 341. 2) Pharm. Ztg. 1891, 36, 327.

pyrin mit 1 Mol. (= 165,5) Chloralhydrat, so entsteht ein Brei, welcher nach und nach in eine klare ölige Flüssigkeit übergeht; löst man letztere in heissem Wasser auf und stellt sie dann an einen kühlen Ort, so beginnt bald die Ausscheidung von Krystallen. 2. Bichloralantipyrin. Verreibt man 1 Mol. Antipyrin mit 2 Mol. Chloralhydrat, so entsteht bald ein Brei, welcher sich in heissem Wasser klar löst. In der Kälte findet die Krystallabscheidung statt. — Im Weiteren bringt Reuter Mittheilungen über von ihm angestellte Controlversuche und Werthbestimmung sowie über die physiologische Wirkung dieser beiden Präparate, letztere nach den französischerseits angestellten Versuchen.

B. Chloralformamid und Antipyrin. Verreibt man 1 Mol. Chloralformamid innig mit 1 Mol. Antipyrin, so entsteht keineswegs in der Kälte in kurzer Zeit, wohl aber bei 50—60° C. eine ölige Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten vollständig klar aber so dick ist, dass sie sich nur nach erneutem Erwärmen ausgiessen lässt. Wie Schneegans beobachtete auch Reuter, dass sich keine Krystalle ausschieden, glaubt aber, dass solches unter geeigneten Bedingungen doch stattfindet. — Verreibt man 2 Mol. Chloralformamid mit 1 Mol. Antipyrin und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade, so resultirt zwar auch eine klare Flüssigkeit, beim Erkalten scheidet sich aber eine grosse Menge eines Körpers ab, welcher vielleicht das eine Molekül Chloralformamid, welches mit Antipyrin nicht in Action getreten ist, vorstellt, vielleicht auch eine neue Verbindung.

C. Carbamid und Trichloraldehydhydrat. Je 1 Mol. dieser beiden Körper gemischt, geben einen Brei, welcher nach und nach flüssig wird. Löst man die resultirende klare ölige Flüssigkeit in der 3fachen Menge Wasser von 60° C. und stellt an einen kühlen Ort bei Seite, so entsteht ein dicker Krystallbrei; die Krystalle schmelzen bei 147° C. Dieses Chloralcarbamid ist nach Versuchen von Kobert als Hypnoticum unbrauchbar.

Sulfaldehyd, erzeugt durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aethylaldehyd, fand Luisini[1]) von Schlaf erregender Wirkung. Das Sulfaldehyd stellt eine ölige, widerlich riechende, bei — 8° erstarrende, bei — 2° wieder schmelzende Substanz dar. Mit Säuren behandelt, verwandelt sich das flüssige Sulfaldehyd in das feste Sulfaldehyd (Sulfo- oder Thioparaldehyd). Die Handelssorten zeigen je nach ihrer Reinheit einen verschiedenen Siedepunct (Trommsdorff's Sulfaldehyd — ein Gemisch von Aldehyd und Sulfoparaldehyd — siedet bei 45—50°). Nach Luisini erzeugt Sulfaldehyd unter Anderem vom Magen aus bei Fröschen und Kaninchen einen ruhigen, tiefen Schlaf, ohne jedes Anzeichen von Aufregung. Wegen der Schwerlöslichkeit kommt die Wirkung des Sulfaldehyds erst längere Zeit nach dem Eingeben zu Geltung, aber die Wirkung ist eine stärkere als gleich grosser Dosen Paraldehyd. 0,01 g Sulfoparaldehyd wirkt in gleicher Weise wie

1) durch Pharm. Centralh. 1891, 28.

0,025 g Paraldehyd auf einen eben so schweren Frosch. Das Sulfoparaldehyd wird völlig durch den Harn ausgeschieden.

Neues Reagens auf Aceton; von A. Schwicker [1]. Eine Mischung von Aceton und wässerigem Ammoniak löst pulverisirtes Jod unter Wärmeentwicklung auf; die Flüssigkeit trübt sich und scheidet nach einiger Zeit Jodoform ab. Diese Reaction lässt sich zum Nachweise von in Wasser gelöstem Aceton benutzen und wird dadurch noch werthvoller, dass Alkohol mit Ammoniak und Jod behandelt nicht reagirt und kein Jodoform abscheidet, sodass man also dadurch Aceton in Gegenwart von Alkohol nachweisen kann. Auch zum Nachweis von Aceton im Harn kann die Reaction dienen. Man fügt zur Acetonlösung einige Tropfen starker Ammoniakflüssigkeit und darauf 1—2 Tropfen einer etwa $^1/_{10}$-Jodlösung. Es bilden sich schwärzliche Wolken von Jodstickstoff, welche beim Schütteln der Flüssigkeit verschwinden und einer gelblichen Trübung von Jodoform Platz machen. Durch weiteren Zusatz von Jodlösung vermehrt man die Jodoformmenge. Aethylaldehyd zeigt die Reaction auch. Verf. vermuthet, dass alle Ketone, welche das Methyl an Carbonyl gebunden, also die Gruppe $CH_3.CO$, enthalten, die Reaction zeigen werden; von den Aldehyden kann sie dann nur der Aethylaldehyd geben.

Diese von A. Schwicker angegebene Reaction auf Aceton ist nicht neu, sondern die bekannte „Gunning'sche Probe auf Aceton" [2].

f. Säuren der Formeln $C_nH_{2n}O_3$, $C_nH_{2n-2}O_4$, $C_nH_{2n-2}O_5$ etc.

Ferrum bromolacticum ist ein schwach gelbliches, hygroskopisches, krystallinisches Pulver, leicht löslich in Wasser; *Ferrum borolacticum* ein grünliches, wasserlösliches Pulver [3].

Bernsteinsaures Eisen. F. W. Haussmann [4] wünscht dem Eisensuccinat einen Platz unter den Eisenmitteln der Therapie eingeräumt zu sehen. Da bisher nur die Unlöslichkeit des Salzes seiner Einführung im Wege gestanden hat, so macht derselbe auf den Umstand aufmerksam, dass die Succinate bei Anwesenheit von Acetaten oder Citraten löslich sind. H. empfiehlt daher nachstehende, Ferrisuccinat enthaltende Mixtur: Acid. succinic. 3,8, Ferr. hydroxyd. q. s. Glycerin 15,0, Kali citric. 15,0, Aq. dest. ad 120,0 oder eine solche, welche das Ferrosalz enthält, indem man durch Mischung von Acid. succinic. 3,3 und Ferr. carbon. rec. par. 3,24 Ferrosuccinat in Substanz darstellt und mit Hilfe von Kaliumcitrat in Lösung bringt. Beide Salze sollen vom Organismus gut vertragen werden.

Bernsteinsaures Eisenoxyd stellt man nach W. F. Wenzell [5] leicht dar, indem man zu einer wässerigen Lösung eines alkali-

---

1) Chem. Ztg. 1891, 914. 2) Pharm. Centralb. 1891, 475. 3) Ber. von E. Merck (Januar 1891). 4) Americ. Journ. of Pharm. durch Pharm. Ztg. 1891, 337. 5) Americ. Journ. of Pharm. 1891, 272.

schen Succinats so lange eine solche von schwefelsaurem Eisenoxyd zusetzt, als ein Niederschlag entsteht. Es bildet sich hierbei ein basisches Salz. Das so erhaltene wasserhaltige Ferrisuccinat bildet einen amorphen Niederschlag und enthält nur ein Molekül Wasser, welches es beim Trocknen verliert. Hierdurch geht es in das basische Salz $Fe_2O(C_4H_4O_4)_2$ über. Das wasserhaltige Salz ist in einer kalten Lösung von Bernsteinsäure oder bernsteinsaurem Ammon unlöslich, löslich in kochender Lösung, sowie in gelöster Citronensäure, noch eher und selbst bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in citronensaurem Ammonium. Letztere Lösung ist zudem beständig und kann ohne Zersetzung mit Bernsteinsäure und Ammoniak gemischt werden. Ein Ueberschuss an letzterem verleiht der Lösung allerdings eine dunklere Färbung. Die bei einer 138° nicht übersteigenden Temperatur abgedampfte Lösung geht beim Erkalten in einen festen Zustand über und bildet sich zu einer krystallinischen Masse um. Drei Moleküle Ammoniumcitrat sind erforderlich, um ein Molekül des präcipitirten Ferrisuccinats zu lösen, mithin entspricht das Doppelsalz aus bernsteinsaurem Eisen + Ammoniumcitrat der Formel $Fe_2O(C_4H_4O_4)_2\,3(NH_4)_3C_6H_5O_7$.

Verfasser giebt dann ferner folgende Vorschrift zu dem häufiger verordneten *Liquor ferri et Ammonii succinici:* „Man löst 50 g Bernsteinsäure in 3 fluidunzen Wasser, neutralisirt mit Ammoniak, bringt das Ganze auf ein Volum von 6 fluid. Unzen, giebt die Lösung in eine 6 Unzen fassende Flasche, setzt 1/2 fluid. Unze Liquor ferri sulfurici oxydati zu und schüttelt kräftig um. Hierauf giesst man die Masse auf ein Filter und wäscht sie mit dest. Wasser tüchtig aus. Ferner verrührt man 89 g Citronensäure in einem Becherglas mit der zur Lösung und Neutralisation genügenden Menge wässrigen Ammoniaks, bringt darauf das noch feuchte Ferrisuccinat in eine Porzellanschale, giebt die eben dargestellte Lösung citronensauren Ammons zu und bringt das Ganze unter Anwendung mässiger Wärme zur Lösung. Der auf 6 fluid. Unzen verdünnte Liquor enthält in der Fluiddrachme 2 g bernsteinsaures Eisenoxyd $Fe_2O(C_4H_4O_4)$.

Aepfelsäure. Ferrum pomatum in lamellis, von Torjescu empfohlen, wird gewonnen, indem man 100 Th. Ferr. pulv. alcoholis. mit 1000 Th. des Saftes saurer Aepfel 8 Tage lang dem Sonnenlichte aussetzt und filtrirt. Das dialysirte Filtrat wird im Wasserbade zur Honigconsistenz verdampft, mit 10 % Zucker versetzt und auf Glastafeln bei höchstens 45° C. ausgetrocknet.

Ferro-Kaliumtartrat. Ueber eine bei *Darstellung* dieses Salzes beobachtete Erscheinung berichtete Ed. Schaer [2]). Als das Eisenoxyd aus schwefelsaurem Salz ausgefällt, dann ausgewaschen, in die Weinsteinlösung eingetragen und die so erhaltene Lösung eingedampft wurde, ward plötzlich alles Eisenoxyd ausgeschieden,

---

1) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. 1891, durch Pharm. Ztg. 1891, 292. 2) durch Pharm. Ztg. 1891, 55.

so dass die Lösung nur Weinstein enthielt. Ursache dieser Erscheinung war, dass das Eisenoxyd zu wenig ausgewaschen worden, in Folge dessen eine Spur schwefelsaures Ammoniak zurückgeblieben war, welche genügt hatte, in einem gewissen Grad der Concentration das Eisenoxyd auszufällen.

Citronensäure. Es wird von Drogisten jetzt vielfach neben Acid. citric. purissim. ein Acid. citr. purum Ph. G. III angeboten. Diese Säure ist englischen Ursprungs, aber nicht rein bezw. nicht bleifrei. Der Gehalt an Blei kann bei der Prüfung kleiner Mengen (0,5—1 g) übersehen werden. Th. Pusch [1]) schlägt folgende *Prüfung* vor: es sind 5 g zu verwenden, und die mit Ammoniakflüssigkeit bis zur schwach sauren Reaction abgestumpfte Lösung ist in einem kleinen Bechergläschen, auf eine weisse Unterlage gestellt, mit Schwefelwasserstoff zu versetzen.

Der *Nachweis kleiner Mengen Weinsäure in Citronensäure* nach L. Crismer [2]) stützt sich auf die Thatsache, dass eine Lösung von Ammoniummolybdat zu einer Lösung von Citronensäure gesetzt nach der Zugabe von 3 bis 4 Tropfen reinen Wasserstoffsuperoxyds intensiv gelb gefärbt wird. Auch beim gelinden Erwärmen ändert sich diese Färbung nicht, wohl aber bewirkt der Zusatz von Spuren Tartarsäure einen Umschlag der Farbe in Blau. Man operiert folgendermaassen: 1 g pulverisirter Citronensäure wird zu 1 cc einer ungefähr 20 %ig. Molybdatlösung gegeben und mit 2 bis 3 Tropfen einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd (1/4 bis 1/5 % H_2O_2) versetzt. Das Gemisch erwärmt man unter Umschütteln auf dem Dampfbad. Ist die Citronensäure rein, so ist die Lösung gelb; 0,001 g Weinsäure bewirken bereits Blaufärbung.

Ueber *Alkalicitrate* hat Theod. Salzer [3]) einige nicht uninteressante, frühere Angaben berichtigende Angaben gemacht, auf welche im nächstjährigen Berichte des Näheren eingegangen werden soll.

Acidum embelicum crystallisatum. Aus den Früchten der ostindischen Embelia Ribes gewonnene Säure von der Formel $C_9H_{14}O_2$; besteht aus prächtigen, orangerothen Krystallschuppen, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Chloroform löslich sind. Schmelzpunkt ca. 140° C. — *Ammonium embelicum*, $C_9H_{13}O_2 . NH_4$, ein krapprothes Pulver, welches sich in verdünntem Alkohol mit schön rother Farbe löst [4]).

g. Aether organischer Säuren (Fette).

Entfärbung von Oelen. Nach einem H. Stern [5]) ertheilten englischen Patent werden Mineral-, thierische und pflanzliche Oele, sowie fettige, ölige, theerartige, harz- und wachsartige

1) Ber. d. Pharm. Ges. 1891, 402. 2) Bullet. de la Soc. chim. de Paris Tome VI, 23. 3) Arch. d. Pharm. 1891, 229, 547. 4) Ber. von E. Merck 1891, Jan. 5) Chem. Ztg. 1891, 1603.

Körper entfärbt mit chemisch reiner Kieselsäure, welche man aus löslichen Silicaten durch Fällung erhält. Das zu behandelnde Material wird mit der Kieselsäure gemischt, und die Mischung dann filtrirt, oder man lässt es durch Filter laufen, welche Kieselsäure enthalten. Die Kieselsäure regenerirt man durch Rösten, oder indem man ihr den Farbstoff durch Benzol oder Schwefelkohlenstoff entzieht.

Ueber *Bleichversuche an thierischen Fetten, speciell an Rindstalg, Margarin und Schweinefett;* von Ad. Jolles und F. Wallenstein [1]). Verfasser haben im Verlaufe ihrer Bleichversuche an thierischen Fetten die üblichen Bleichmethoden in folgende Gruppen eingetheilt: 1. Bleichung durch Absorption des Farbstoffes, hierzu gehören alle Bleichmethoden mit Spodium, Thierkohle, Thon u. s. w. Diese Methode führt immer zum Ziele, wenn entsprechende Mengen von Bleichpulvern zugesetzt werden. 2. Bleichung durch Reduction des Farbstoffes, durch schweflige Säure, Magnesiumpulver mit Wasserdämpfen, Eisen und Salzsäure: diese Methode gelingt der Veränderung wegen, die die Fette hierbei erleiden, niemals und verdient deshalb keine Beachtung. 3. Bleichung durch Oxydation des Farbstoffes mit BaO_2, H_2O_2, Ozon, $KaMnO_4$ u. s. w.; diese Methode gelingt immer. 4. Bleichung des Farbstoffes durch Unlöslichmachen und Fällung derselben durch bestimmte Zusätze; es ist den Verfassern nicht gelungen einen Stoff zu finden, der im Fett gelöst, sich mit dem Farbstoff verbindet und sich unlöslich abscheidet. — Für die Praxis verdienen somit nur die Absorptions- und die Oxydationsbleiche Berücksichtigung. Die Vortheile der ersteren Methode bestehen darin, dass Geruch und Geschmack des Fettes fast gar nicht verändert werden, und dass die angewandten Bleichpulver immer wieder regenerirt werden können. Der Nachtheil dieser Methode besteht darin, dass man das Fett von dem Absorptionsmittel gewöhnlich durch Filtration trennen muss, wodurch etwas Verlust entsteht. Die Oxydationsbleiche wird nach den Erfahrungen der Verfasser am zweckmässigsten mit Kaliumpermanganat ausgeführt: man löst 10 g $KaMnO_4$ in $^1/_2$ l Wasser und 10 g H_2SO_4 gleichfalls in $^1/_2$ l Wasser; beide Lösungen werden gemischt und genügen um 40 kg Fett zu entfärben. Um Spuren des durch Entfärbungsprocesse gebildeten Mangandioxyds aus dem Fette zu entfernen, wodurch die Fette einen Stich in's Gelbe bis Gelbbraune bekommen, genügt es etwas SO_2 einzuleiten, deren Ueberschuss durch Erwärmen beseitigt wird. Sowohl bei der Absorptionsbleiche mittels Thierkohle, wie auch bei der Oxydationsbleiche mittels $KaMnO_4$ treten häufig Erscheinungen auf, die noch der Aufklärung harren und über die Verfasser später berichten werden. Nach der Absorptionsbleiche mittels Thierkohle haftet nämlich den Fetten zuweilen ein schwacher Geruch an, der in der Praxis unter der Bezeichnung

1) Ztschr. f. Nahrungsm.-Uschg. u. Hygiene 1891, 134.

„schwerer Geruch“ bekannt ist, während die Fette bei der Oxydationsbleiche öfter einen sogenannten metallischen Geruch annehmen.

Die *Hübl'sche Jodadditionsmethode* hat Holde [1]) einer sehr eingehenden kritischen Prüfung unter experimenteller Durchforschung aller gegen dasselbe erhobenen Einwände und Zweifel unterzogen. Er kommt zu dem Ergebnisse, dass diesem Verfahren ein noch höherer Werth als bisher zuzumessen ist, da die zur Unterscheidung trocknender und nicht trocknender Oele dienenden Zahlen noch wesentlich mehr von einander abweichen, wie früher vielfach angenommen wurde. Dagegen müssen zur Erzielung zuverlässiger Zahlen ganz bestimmte Bedingungen genau eingehalten werden, unter deren Berücksichtigung Holde folgenden Prüfungsgang festsetzt: Man wägt (am besten in der nachstehend angegebenen Weise) von nicht trocknenden Oelen etwa 0,3 g, von trocknenden Oelen etwa 0,2 g ab und löst das Oel in einer Glasflasche mit eingeschliffenem Stöpsel von etwa 300 cc Inhalt in 18 bis 20 cc Chloroform. Hierauf setzt man bei nicht trocknenden Oelen 50 cc einer nicht mehr als 14 Tage alten Jodlösung, bei trocknenden Oelen 60 cc einer höchstens 8 Tage alten Jodlösung hinzu. Von jedem Oel setzt man 2 Proben an und lässt die Jodlösung 2 Stunden lang einwirken. Zu Anfang des Versuchs titrirt man 50 cc der Jodlösung mit Natriumthiosulfatlösung unter Zusatz von Stärkekleister und 40 cc 10 %ig. Jodkaliumlösung in einer Flasche mit gut eingeschliffenem Stöpsel und lässt gleichzeitig in eine zweite gut verschliessbare Flasche 50 cc der Jodlösung ab, welche zum Schluss titrirt werden. Das Mittel beider Versuche giebt den wirksamen Jodgehalt. Nach Verlauf zweier Stunden wird das nicht absorbirte Jod in der Mischung von Oel, Chloroform und Jodlösung mit Natriumthiosulfat nach vorherigem Zusatz von 40 bezw. 50 cc 10 %ig. Jodkaliumlösung bei trocknenden Oelen unter tüchtigem Schütteln und nach Hinzufügung von etwa 120 cc Wasser zurücktitrirt und aus der Menge der verbrauchten Natriumthiosulfatlösung unter Berücksichtigung des zuletzt festgestellten Titers der Jodlösung die verbrauchte Jodmenge berechnet. Ist die Chloroformlösung des Oeles während des Stehens trübe geworden, so fügt man noch einige cc Chloroform zur Klärung hinzu. — Das Abwägen der Oele geschieht am besten in folgender Weise: Ein kleines 1 cc weites, 2,5 cc hohes Bechergläschen wird mit einem Glasstäbchen (beiderseitig zugeschmolzenem Capillarröhrchen) von 3 cc Länge versehen, bis zu $^3/_4$ mit dem zu prüfenden Oele gefüllt und gewogen. Dann lässt man bei trocknenden Oelen etwa 9 bis 10, bei nicht trocknenden 13 bis 14 Tropfen aus dem Gläschen an dem Glasstäbchen entlang in die Schüttelflasche fliessen und wägt das Gläschen mit dem Oel zurück.

Wie W. Fahrion [2]) fand, empfiehlt es sich bez. der *Auf-*

1) Mitth. d. kgl. techn. Versuchsanst. 1891, 81. 2) Chem. Ztg. 1891, 1791.

bewahrung der vol. Jodlösung, die Sublimat- und Jodlösungen für sich getrennt aufzubewahren und erst bei der Anwendung in der Weise zu mischen, dass zu der Chloroformlösung des zu untersuchenden Oeles zunächst die Sublimat- und dann erst die Jodlösung hinzugefügt wird. Fahrion macht ferner darauf aufmerksam, dass bei der Titrirung des Jods die Anwendung von Stärkelösung als Indicator überflüssig ist. So lange die Flüssigkeit freies Jod enthält, ist sie anfangs roth, später gelb gefärbt und geht schliesslich durch grünlich in farblos über. Der Umschlag wird durch einen Tropfen der Thiosulfatlösung bewirkt.

Zur *Prüfung von Oelen* lieferte P. Soltsien [1]) folgenden Beitrag: Bekanntlich ist der Nachweis von unverseifbaren Oelen in verseifbaren insbesondere dann schwierig, wenn die ersteren nur in geringerer Menge vorhanden sind. Die Salzer'sche Methode, auf der verschiedenen Löslichkeit des Phenols in bezüglichen Oelen beruhend, giebt nach dem Verfasser zwar in gewissen Fällen gute Resultate, ist aber doch nur ein indirecter Nachweis. Daher empfiehlt er ein Verfahren, das sich auf die leichtere Angreifbarkeit der pflanzlichen Oele durch Schwefelsäure stützt. Das Reactionsgemisch von Schwefelsäure und fraglichem Oele zeigt ferner gegen Petroläther und Aether verschiedenes Verhalten. (Auch Salpetersäurereactionen zeigten bisweilen brauchbare Resultate.) So geht Mineralöl (dunkles, russisches), mit Schwefelsäure behandelt und mit Petroläther geschüttelt, in letzteren gleichsam gereinigt über, mit deutlicherer Fluorescenz. Aether ist an Stelle des Petroläthers nicht zu verwenden, da er auch die harzartigen Abscheidungen mitlöst. Vaselinöl, mit wenig Fluorescenz, giebt bei gleicher Behandlung unter Zurücklassung braun gefärbter Antheile eine stark fluorescirende Flüssigkeit. Salpetersäure lässt sich zur Abscheidung des Paraffinöles auch benutzen; da jedoch die ursprüngliche Fluorescenz verloren geht, so lässt sich bei ihrer Benutzung nicht feststellen, ob ein rohes oder gereinigtes Oel vorlag. Harzöl (roh und gereinigt) wird von Schwefelsäure gebräunt, der petrolätherlösliche Rückstand lässt stärkere Fluorescenz erkennen. Rauchende Salpetersäure greift Harzöle stärker an, kann daher aber zur Unterscheidung dienen, ob diese vorliegen oder andere unverseifbare Oele. — Zum Nachweise der genannten Oele in pflanzlichen kann man daher die fraglichen Oele mit Schwefelsäure behandeln, mit Petroläther tüchtig ausschütteln und den Verdunstungsrückstand des letzteren näher prüfen. Durch diese Methode lässt sich selbst wenig Harzöl oder Paraffinöl noch sicher nachweisen, selbst in Leinölfirniss. In letzterem sind derartige Zusätze mehrfach festgestellt in Mengen, die sich bei der Verwendung der Beobachtung entziehen, weil dieselben leicht ins Holz eindringen und die Trockenfähigkeit des Firnisses nicht beeinträchtigt erscheint. Solche Oele machen sich bemerkbar beim Auftragen des Firnisses

1) Verhandl. d. Ges. Deutscher Naturforscher u. Aerzte 1891, II. 172.

auf Glas. — Leinöl selbst unterliegt ähnlichen Verfälschungen, je nach der Preislage auch einer solchen mit Baumwollensamenöl. Als beste Prüfungsmethode für Leinöl ist die physikalische, das Auftragen in dünnen Schichten auf Glas anzusehen. Gutes Leinöl muss dabei in 7 Tagen getrocknet sein. Ausserdem darf Leinöl sich in der Kälte bei — 12° C. noch nicht trüben, bei — 16° noch nicht zu erstarren beginnen. Recht gutes Oel ist bei — 18° noch klar und dünn. Ferner ist neben der Prüfung des Verhaltens der abgeschiedenen Fettsäuren auch die Prüfung des Oeles auf Schwefelgehalt (nach Schneider) nöthig. Von Cruciferenölen kommt hier besonders Leindotteröl in Frage. Reines Leinöl giebt keine S-Reaction. Wenn trotzdem im Leinöl geringe Mengen S vorkommen, so ist dieser Gehalt auf zufällige Verunreinigung des verarbeiteten Samens mit Cruciferensamen zurückzuführen. Auch kann ein solcher auf den zur Extraction verwendeten Schwefelkohlenstoff zurückzuführen sein, eventuell aus zugesetztem Paraffinöl (Weissenfelser) herrühren. Der bei Anwendung der Schneider'schen Probe mit Silbernitrat entstehende braune Niederschlag ist stets darauf zu prüfen, ob er aus metallischem oder aus Schwefelsilber bestehe. Nicht alle Cruciferenöle, so auch nicht Senföl, geben die S-Reaction. Es lässt sich daher der Nachweis von Rüböl im Speisesenf-Oele durch S-Nachweis führen. — Bei der Prüfung von Provenceröl hat Verf. einmal ein Oel beobachtet, das schwer erstarrte und die Jodzahl 85,2 aufwies (statt nach Dieterich nicht über 84,5), trotzdem sich das Oel auf andere Proben als rein erwies. Die fragliche Probe war von einem zum Theil erstarrten Oele abgegossen worden.

Zur *Untersuchung von Gemengen an unverseifbarem und verseifbarem Fett;* von M. Hönig und G. Spitz[1]). Die Verf. unterzogen die bisher in Vorschlag gebrachten Methoden einer Prüfung und geben der von Morawsky und Dembsky (Dingl. 1885, 39) empfohlenen, unter Anwendung einer offenbaren Verbesserung, den Vorzug, denn dieselbe kann, bei einiger Uebung, in einer Stunde ausgeführt werden, dabei ergiebt sie sehr befriedigende Resultate. Wir geben sie kurz wieder: 7 bis 10 g Fett werden in einem Kölbchen mit 20 bis 25 cc concentr. alkoholischer Kalilauge unter Zusatz von ebensoviel Alkohol 2 Minuten lang, bei Vorhandensein von grösseren Mengen an schwer- oder unverseifbarem Fett, 5 bis 10 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht, dann nach Hinzufügung von 30 bis 40 cc Wasser nochmals aufgekocht. Nach dem Abkühlen wird die Seifenlösung in einen Scheidetrichter gebracht, das Kölbchen mit 50 %ig. Alkohol und schliesslich mit 50 cc Petroläther nachgespült, der Inhalt des Scheidetrichters kräftig durchgeschüttelt und hierauf der Ruhe überlassen. Der Petroläther scheidet sich rasch und scharf von der alkalischen Seifenlösung, welche letztere abgelassen und der Petroläther mit je 10 bis 15 cc 50 %ig. Alkohol 2 bis 3 mal ausgewaschen, darauf

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 565.

die alkoholischen Waschwässer der Seifenlösung zugefügt werden. Der Petroläther wird nun in ein trocknes, gewogenes Kölbchen entleert und das Ausschütteln der alkoholischen Seifenlösung mit Petroläther so oft wiederholt, bis der letztere auf Papier keinen Fettfleck hinterlässt; es genügen meist 3 Ausschüttelungen. Ein jeder der Petrolätherauszüge wird nun, wie schon angegeben mit 50 %ig. Alkohol ausgewaschen, um die geringen Mengen aufgenommene Seife zu entfernen. Die vereinigten Petrolätherauszüge werden abdestillirt, wobei zur Verhinderung des Stossens ein gewogenes Bimsteinstückchen zugesetzt werden kann. Die letzten Reste des Petroläthers werden durch Erwärmen und Ausblasen entfernt und der Rückstand gewogen. (Wenn gleichzeitig eine grössere Anzahl von solchen Untersuchungen ausgeführt werden soll, empfehlen Verf. einen an derselben Stelle näher beschriebenen Apparat.)

Zur *Bestimmung des Glycerins durch eine alkalische Permanganatlösung in Fetten;* von W. Johnstone [1]). Derselbe fand, dass Buttersäure, welche sechs Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure und Natriumdichromat gekocht worden war, ohne angegriffen zu werden, durch alkalische Lösung von Permanganat fast ganz (94 %) zu Oxalsäure oxydirt wurde. Hiernach ist Allen's Methode der Glycerinbestimmung in Oelen und Fetten nicht anwendbar, sobald dieselben Buttersäure enthalten.

Eine *neue Methode zur Bestimmung des Glycerins der Fette* veröffentlichen J. A. Wanklyn und W. Johnstone [2]). Das Glycerin der Fette kann entweder durch die directe Methode bestimmt werden, indem man ein gegebenes Gewicht Fett verseift, die gebildete Seife mit Hilfe von Säuren zersetzt, das Glycerin extrahirt, reinigt und schliesslich wiegt. Schneller und leichter ist aber das Verfahren, welches darauf basiert, dass durch Oxydation des Glycerins mit Kaliumpermanganat neben Kohlensäure Oxalsäure entsteht. Es bildet sich zunächst die sehr unbeständige Mesoxalsäure, $C_3H_4O_6$, die nach folgender Formel oxydirt wird: $C_3H_4O_6 + O = C_2H_2O_4 + CO_2 + H_2O$. Diese Methode kann selbstverständlich nur eine beschränkte Anwendung erfahren, da auch noch andere Körper bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Oxalsäure liefern; sie ist mithin nicht folgerichtig und führt den Analytiker leicht irre. Ein rasches, sicheres und directes Verfahren basiren Verfasser auf der schon vor 30 Jahren gemachten Entdeckung, dass Glycerin und Jodwasserstoffsäure unter Bildung von Isopropyljodid auf einander reagiren:
$CH_2(OH)CH(OH)CH_2(OH) + 5HJ = 3H_2O + 2J_2 + CH_3CHJ.CH_3$.
Das Glycerin wird nach der Menge des entstandenen Isopropyljodids berechnet. Die nach der neuen Methode angestellten Untersuchungen lieferten binnen kurzer Frist genaue Resultate, eine Arbeit dauert nur gegen 3 Stunden. Leider geben die Verfasser die Details ihres Verfahrens nicht an.

1) Chem. News 1891, 111. 2) Chemical News 1891, 251.

Ueber die Reaction von Glyceriden mit alkoholischen Alkalien; von Alfred H. Allen [1]).

Cacaoöl. Bei *Untersuchung* des Cacaoöles erhielt E. Dieterich [2]) im Mittel folgende Werthe: Schmelzpunct 30 bis 31°, spec. Gewicht bei 15° = 0,970 bis 0,979, Säurezahl 11,0 bis 14,56, Jodzahl 30,9 bis 33,18. Verfasser wünscht, die Pharm. Germ. III hätte die Prüfungsvorschrift dieses Körpers durch eine Bestimmung der Jod- und der Säurezahl vervollständigt, da der Schmelzpunkt allein noch kein genügendes Kriterium der Reinheit ist, zumal jede Anleitung zur Ausführung der Schmelzpunctbestimmung fehlt.

Den *Einfluss einiger Chemikalien auf den Schmelzpunct der Cacaobutter* studirte T. M. Clague [3]). Der Verfasser fand, dass Suppositorien mit Cacaobutter, welche Metalloxyde, Salze etc. enthielten, nach einiger Zeit einen anderen Schmelzpunct zeigten als reines Cacaofett. So gab eine Mischung von Cacaobutter

mit	10 %	Ferrinitrat	eine Schmelzpuncterhöhung	um	10,0°	C.
„	10 „	Ferrichlorid	„ „	„	7,2°	„
„	1/8 „	Silbernitrat	„ „	„	9,4°	„
„	5 „	Bleiacetat	„ „	„	5,5°	„
„	20 „	Bleicarbonat	„ „	„	6,6°	„
„	25 „	Zinkoxyd	„ „	„	7,7°	„
„	— „	Wismutoxyd	„ „	„	9,4°	„
„	10 „	Gerbsäure	„ „	„	7,2°	„

Da diese Mischungen sämmtlich mehrere Monate hindurch aufbewahrt waren, so liegt die Vermuthung nahe, dass eine chemische Einwirkung der Metallverbindungen etc. auf die Cacaobutter stattgefunden hatte, welche alsdann die Erhöhung des Schmelzpunctes leicht erklärt.

Lanolin. Zur *Herstellung eines verseifbaren hellfarbigen Productes aus dunkelbraunem Wollfett* erhielt J. Roos [4]) ein Verfahren patentirt, nach welchem das dunkelbraune Wollfett mit Hilfe von siedendem Wasser und Sodalösung in eine Emulsion übergeführt wird, aus welcher sich bei längerem Stehen die nicht verseifbaren Cholesterine abscheiden. Aus der Emulsion wird das so gereinigte Wollfett hierauf mittels verdünnter Säuren abgeschieden.

Darstellung von braunem Schwefel-Lanolin (Thilanin). August Seibels [5]) erhielt ein Verfahren patentirt, wonach Lanolin mit etwa 20 % Schwefelblumen erhitzt wird. Der Schwefel löst sich hierbei zum grössten Theil auf, und die von dem zurückbleibenden Reste abgegossene Flüssigkeit wird auf 230° erhitzt, wobei unter Bräunung und Entwicklung von Schwefelwasserstoff das Schwefellanolin entsteht. Dasselbe lässt sich wie Lanolin mit einer grossen Menge Wasser zu einem haltbaren Gemisch verreiben.

1) The Chemic. News 1891, 179. 2) Helfenb. Annal. 1890, 79. 3) The Chem. and Drugg. 1891, 581, 38, 800. 4) D. R. P. 56, 868; Pharm. Ztg. 1891, 395. 5) D. R. P. 56, 491; Pharm. Ztg. 1891, 315.

Das Thilanin enthält constant 3 % Schwefel und ist eine salbenartige Masse, ungefähr von derselben Consistenz wie gewöhnliches Lanolin, von gelbbräunlicher Farbe, dessen charakteristischer Geruch den Zusammenhang mit dem Schwefel nicht vermissen lässt. Das Mittel soll nach E. Saalfeld [1]) als Ersatz der meist gebräuchlichen Hebra'schen Salbe, des Borvaselins oder Borlanolins dienen; es wurde daher bei Ekzem angewandt und zeigte niemals eine reizende Wirkung.

Lindenöl, das fette Oel der Lindensamen, wird nach C. Müller [2]) erhalten, wenn man frisch gesammelte Früchte der Lindenbäume in offener Schale längere Zeit bei Zimmertemperatur trocknen lässt, bis sich dieselben durch Zerdrücken unter einem Handtuche „schroten" lassen. Die so von den Bruchstücken der Fruchtschalen befreiten Samen werden in einer gewöhnlichen Kaffeemühle zermahlen und stellen dann ein graubraunes, fast violettbraunes Pulver dar. Dasselbe wird mit Petroläther extrahirt, welcher nach dem Abdestilliren eine verhältnissmässig grosse Menge des schön gelben, in seiner Farbe an die besten Sorten des Provenceröles erinnernden Fettes hinterlässt. Die quantitative Ausbeute der gemahlenen Lindensamen an diesem fetten Oel beträgt 58 %, es gehören also hiernach die Lindensamen mit zu den ölreichsten der uns bis jetzt bekannten Pflanzensamen. In seinem Aussehen sowie in seinem Geschmack gleicht das Lindenöl dem besten Olivenöl, es ist frei von jedem bitteren oder aromatischen Beigeschmack. Es gehört zu den nicht trocknenden Oelen und hält sich wochenlang im offenen Schälchen absolut unverändert sowohl im Geschmack wie in der Consistenz. Das Oel wird nicht ranzig und verharzt nicht. Concentrirte Schwefelsäure im Reagenzcylinder einer Probe des Oeles zugesetzt, erzeugt eine starke Erwärmung unter Eintritt einer dunkelrothbraunen Färbung. In dicker Schicht erscheint die Mischung fast schwarz wie käuflicher Sirup. In dünner Schicht ist die sirupartige Masse wie eine concentrirte alkoholische Jodlösung gefärbt. Mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1,4) geschüttelt, giebt das Lindenöl eine grünlichgraue Emulsion, aus welcher sich nach einiger Zeit die Säure ungefärbt abscheidet, während das Oel später eine braune, wieder an Sirup erinnernde Färbung annimmt. Dieselbe ist nicht so stark rothbraun, wie die, welche die Schwefelsäureprobe ergiebt, hält sich aber mehrere Tage unverändert. Bei der Elaïdinprobe bewirken die Dämpfe der Untersalpetersäure sofort ein Aufbrausen der ganzen Oelmasse unter orangerother Färbung der letzteren. Nach dem Absetzen der stark schaumig gewordenen Masse bildet sich ein seifenartiger Kuchen von intensiv orangegelber Farbe, welche wochenlang unverändert bleibt. Beim Verseifen mit Natronlauge entsteht eine gelbliche Seife, die beim Aussalzen nicht zu einer festen „Oberschale" wird. Aus Alkohol schiesst dieselbe

---

1) Therap. Monatsh. 1891, No. 11. 2) Ber. d. d. bot. Ges. 1891, Heft 10.

in langen, gelblichen Nadeln an. Die Untersuchung der Mutterlauge auf Glyceringehalt ergab noch kein unanfechtbares Resultat. Mit saurem schwefelsauren Kali aufgekocht liess dieselbe keinen Acroleïngeruch wahrnehmen. Selbst bei hohen Kältegraden gefriert das Lindenöl noch nicht, wie z. B. in einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz bei —21° C.

Macassar-Oel. Ueber eine von Thümmel begonnene, von Kwasnik beendete *chemische Untersuchung* dieses Oeles berichtete Th. Poleck [1]). Das echte Oel stammt aus den Samen der Schleichera trijuga Willd. auf den Sundainseln. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur halbflüssig, von gelblich-weisser Farbe und schwachem Geruch nach Bittermandelöl. Eine chemische Untersuchung des Oels fehlte bisher. Zu der in Rede stehenden Arbeit wurde sowohl käufliches, von Gehe & Co. bezogenes, wie auch solches im pharmaceutischen Institut aus Samen dargestelltes Oel benutzt. Die Samen enthalten kein Stärkemehl, dagegen 68 % fettes Oel, das durch Petroläther ausgezogen wurde, während durch Pressen der von der Schale befreiten Samen nur 45,8 % erhalten werden konnten. Das Oel war in beiden Fällen von Butterconsistenz, gelber Farbe und mildem Geschmack. Sein Schmelzpunkt lag bei 21—22°, während die bei längerem Stehen des Oels sich ausscheidenden festeren Glyceride erst bei 28° schmolzen und unter dem Mikroskop als feine Nadeln erschienen. Freie Blausäure konnte mit Leichtigkeit in dem Oel nachgewiesen werden. Die fetten Säuren waren mit Ausnahme von 3,14 % freier Oelsäure als Glyceride vorhanden und zwar wurden darin 70 % Oelsäure und von festen fetten Säuren 5 % Palmitinsäure und 25 % Arachinsäure, die charakteristische Säure des fetten Oels der Arachis hypogaea L., der in den Tropenländern einheimischen Erdnuss gefunden. Laurinsäure war nicht vorhanden und von flüchtigen Säuren konnte nur Essigsäure, aber keine Buttersäure nachgewiesen werden. Die vorhandene Blausäure wurde direct im Oel und im Samen bestimmt. Das erstere enthielt 0,03—0,032, die letzteren 0,62 %. Amygdalin konnte in den Samen nicht nachgewiesen werden, wohl aber dessen Zersetzungsproducte, Blausäure, Benzaldehyd und Traubenzucker. Auch kleine Mengen Rohrzucker konnten aus den Samen krystallisirt abgeschieden werden. Die Samen der Schleichera stehen bezüglich ihres Gehalts an Blausäure, ohne dass in ihnen gleichzeitig Amygdalin nachgewiesen werden konnte, nicht vereinzelt da, indem Greshoff in dem Berichte des Buitenzorger Laboratoriums diesen Nachweis für eine grössere Anzahl javanischer Pflanzen erbracht hat.

Mandelöl. G. Vulpius [2]) hat häufiger als früher Mandelölproben zur Begutachtung erhalten und meist ein ungenügendes oder im günstigen Falle zweifelhaftes Verhalten gegenüber der vorgeschriebenen Prüfung, besonders auch bei der Elaïdinprobe,

---

1) Arch. d. Pharm. 1891, 229, 182. 2) Apoth. Ztg. 1891, VI, 228.

festgestellt. Der Grund hierfür ist in der erheblichen Einschränkung des Pressens von Mandeln in Deutschland selbst und in dem Bezuge des Oeles von auswärts zu suchen. Wenn das Pressen von Mandelöl in unseren Laboratorien immer mehr verlassen und zum Bezuge von Presskuchen vom Auslande behufs Destillation von Bittermandelwasser übergegangen wird, so liegt die Ursache hierfür in unseren Zollverhältnissen. Nach einer vom Verf. angestellten Berechnung stellen sich die Kosten der Selbstherstellung des Oeles aus Mandeln auf 4,80 M. für das Kilo, während unter sonst gleichen Voraussetzungen vom Auslande die gleiche Menge für 4,60 M. geliefert werden kann. Dass Oel, welches noch billiger angeboten wird, verdächtig erscheinen muss, ist einleuchtend.

Olivenöl. Zum *Nachweis von Baumwollensamenöl in Olivenöl* benutzt Deiss[1]) das von Labiche angegebene Verfahren in folgender Weise: „10 cc des zu untersuchenden Oeles werden in einem Probierröhrchen mit ebensoviel Aether geschüttelt, worauf man 5 cc concentrirten Bleiessigs zumengt und schliesslich mit 5 cc Ammoniak nochmals schüttelt. Ist Baumwollsamenöl vorhanden, so entsteht durch Einwirkung des sich bildenden Bleioxyds auf das Cottonöl eine orangerothe Färbung, welche sich nach kurzem in der oberen Schicht des Gemenges mehr oder weniger ausgeprägt zeigt". — E. Dieterich[2]) hat dieses Verfahren an einer Reihe von Oelen geprüft mit nachstehendem Erfolge: Mohnöl, Wallnussöl und Baumwollsamenöl nahmen nach kurzer Zeit orangerothe Färbung an, die es nicht ermöglichte, das Baumwollsamenöl von den beiden anderen zu unterscheiden; die anderen Oele zeigten Färbungen von Orange bis Gelb in folgender Abstufung: Leberöl, Arachisöl, Sonnenblumenöl, Sesamöl, Olivenöl. Ungefärbt blieben Schmalzöl und Ricinusöl. Da nun einerseits das Olivenöl bei dieser Probe selbst gelb gefärbt wird und andererseits das Baumwollsamenöl vollkommen weiss bleibt, wenn es erhitzt wird, so dass es 1 bis 2 Minuten raucht, so ist die oben besprochene Prüfungsweise für das Olivenöl ohne Werth.

Zum *Nachweis von Erdnussöl im Olivenöl* fand Holde[3]) das von Rennard angegebene Verfahren am geeignetsten: 10 g Oel werden verseift, die Fettsäuren mit Salzsäure abgeschieden, in 90 %ig. Weingeist gelöst und mit Bleizucker gefällt. Der Niederschlag wird zur Entfernung des ölsauren Bleis mit Aether ausgezogen und der aus palmitinsaurem und arachinsaurem Blei bestehende Rückstand mit Salzsäure zerlegt. Die Fettsäuren werden nun in 50 cc Weingeist von 90 % in der Wärme gelöst. Die sich nach dem Erkalten abscheidende Arachinsäure wird abfiltrirt, mit 90 %ig. und dann mit 70 %ig. Weingeist gewaschen. Hierauf löst man die Säure vom Filter in heissem Alkohol und verdampft die Lösung in einer gewogenen Schale. Das Gewicht des Rück-

1) Seifen-, Oel- und Fettindustrie 1891, 556. 2) Helfenb. Annal. 1890, 79. 3) Mitth. d. kgl. techn. Versuchsanst. 1891, 105.

standes giebt unter Berücksichtigung der in dem Waschalkohol gelösten Säure die gesammte im Oel enthaltene Arachinsäure und muss den Schmelzpunct 70 bis 71° haben. (Reine Arachinsäure hat den Schmelzpunct 75°, indessen enthält die so gewonnene stets noch etwas Palmitinsäure.) — Falls nur geringe Mengen (5 bis 10 %) Erdnussöl zum Olivenöl hinzugesetzt sind, ist es erforderlich, um gute Resultate zu erhalten, 40 g Oel zu verarbeiten.

Zum *Nachweis von Sesamöl im Olivenöl* schlagen Lalande und Tambon [1]) nachstehendes Verfahren vor; durch dasselbe sollen sich bis 20 % ermitteln lassen: 5 cc farbloser Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. werden mit 15 cc des zu untersuchenden Oeles 2 Minuten lang geschüttelt. Eine Gelbfärbung der Säure nach dem Absetzen soll bereits die Anwesenheit von Sesamöl anzeigen. Mit Oliven-, Arachis- und Baumwollsamenöl hingegen bleibt die Säure farblos. Der weitere Nachweis geschieht folgendermaassen: Die nach dem Absetzen klar gewordene Säure trübt sich auf Zusatz einer hinreichenden Menge destillirten Wassers mehr oder weniger. Mit reinem Sesamöl erhält man einen weissen flockigen Niederschlag. Die Natur dieses Körpers, welcher aus anderen Oelen nicht gewonnen wurde, ist noch nicht näher untersucht.

Eine Methode, vermittelst der man Mengen unter 20 % *Sesamöl im Olivenöl* nachweisen kann, ist die Behandlung des Oeles mit salzsaurer Pyrogallollösung. Man schüttelt die Lösung des Pyrogallols in Salzsäure mit der halben Menge Oel in einem Reagensrohre kräftig durcheinander, stellt dann bei Seite, zieht mit Hilfe einer Pipette die obenschwimmende Flüssigkeit ab und kocht dann die salzsaure Lösung ungefähr 5 Minuten lang. Bei Anwesenheit von Sesamöl tritt Purpurfärbung ein. Dieselbe entwickelt sich nicht auf einmal, aber doch nach und nach binnen kurzer Zeit. Bei durchscheinendem Licht ist die Färbung mehr weinroth bis purpurn, bei reflectirtem Lichte blau. Nach kurzer Zeit bildet sich beim Stehen ein geringer purpurfarbener Bodensatz, anscheinend ein noch zu untersuchender Farbstoff. Folgendes sind die Resultate, die J. F. Tocher [2]) durch Behandeln von Olivenöl, Sesamöl und anderen Oelen mit einer Lösung von Pyrogallol in Salzsäure und nachheriges Erhitzen erzielte:

Reines Olivenöl: schwach gelbl.,	Mandelöl: farblos,
Sesamöl: tief purpurn,	Erdnussöl: farblos,
20 % Sesamöl: purpurn,	Baumwollsamenöl: schwach röthl.,
10 „ Sesamöl: purpurn,	Sonnenblumenöl: schwach olivenfarben,
5 „ Sesamöl: schwach purp.,	Rapsöl: farblos,
1 „ Sesamöl: sehr schwach purpurn,	Oelsäure: schwach röthlich.

1) Journ. de Ph. et de Chemie 1891, I. 234 durch Pharm. Ztg. 1891, 154.
2) The Pharm. Journ. and Transact. 1891, 1074, 638.

Schon Burker hat darauf hingewiesen, dass *tunesisches Olivenöl einige andere Reactionen aufzuweisen hat als europäisches.* Nunmehr bestätigt A. Domergue [1]) die Thatsache, dass unzweifelhaft echtes, afrikanisches Olivenöl durch gezuckerte Salzsäure eine rosenrothe Färbung bekomme, so dass man, nach früheren Voraussetzungen, eine Verfälschung mit Sesamöl anzunehmen geneigt gewesen wäre. Ist also die Salzsäureprobe bei Oelen direct auch unzuverlässig, so ist sie doch eine sichere, wenn man statt der Oele die aus demselben abgeschiedenen Oelsäuren der Prüfung unterwirft. Denn auch die aus afrikanischem Olivenöl abgeschiedenen Oelsäuren bleiben bei der Behandlung farblos, während sicher eine Rothfärbung eintritt, sobald die Säuren aus einem mit nur 5 % Sesamöl versetzten Olivenöl abgeschieden sind.

Charakteristische Eigenschaften von Olivenöl, Baumwollensamenöl, Sesamöl und Erdnussöl; von D. Vitali [2]). Mischt man Olivenöl mit dem doppelten Volum Aether, so erhält man eine gelbliche Lösung. Bringt man einige Tropfen einer Mischung aus gleichen Theilen conc. Schwefelsäure und Salpetersäure hinzu, so entsteht eine lebhafte Reaction, nach deren Aufhören die Flüssigkeit beinahe farblos wird. Baumwollensamenöl wird unter denselben Bedingungen deutlich gelb und dieselbe Färbung tritt auch in dem Gemisch beider Oele ein, sodass man in demselben noch 10—15 % des Baumwollensamenöls erkennen kann. Man bringt ungefähr 5 cc des verdächtigen Oeles in ein Probierglas, mischt mit dem nöthigen Volum Aether und lässt vorsichtig 5 Tropfen des Säuregemisches hinein fallen. Die Mischung bleibt nach dem Aufhören der Reaction, wie gesagt, farblos, auch dann noch, wenn man weitere 16 Tropfen des Reagens hineinfallen lässt, sobald das Oel reines Olivenöl ist. Enthält dasselbe Baumwollensamenöl zu 10—15 %, so wird die Lösung nach 5 Tropfen auch etwas farblos, nimmt aber bleibend gelbe Färbung nach Zusatz der weiteren 15 Tropfen des Reagens an. Die Färbung beruht auf der Oxydation eines Bestandtheiles des Baumwollensamenöls, wahrscheinlich dessen Farbstoff, denn man erhält noch bessere Resultate, wenn man die ätherischen Lösungen der Oele mit Natriumhypochlorit und verd. Salzsäure behandelt. Dieselbe Methode kann auch zur Entdeckung von Sesamöl angewendet werden, welches sich gegen das Säuregemisch ganz ähnlich verhält. Man unterscheidet aber Baumwollensamenöl und Sesamöl dadurch, dass letzteres mit Hypochlorit und Salzsäure farblos wird und bleibt. Erdnussöl verhält sich gegen das Säuregemisch wie gegen Hypochlorit gleich dem Olivenöl. Man kann aber beide Oele unterscheiden, weil das Olivenöl, in Aether gelöst, nach vorsichtiger Behandlung mit Kaliumchlorat und Schwefelsäure eine ätherische, farblose Schicht und darunter eine wässerige, etwas trübe und weissliche Schicht giebt, während das Erdnussöl

1) Journ. de Pharm. et de Chimie durch Apoth. Ztg. 1891.
2) durch Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1891, 168.

eine gelblichweisse ätherische Schicht und eine wässerig trübe, rothbraun gefärbte Schicht liefert. Baumwollensamenöl giebt eine gelbe ätherische Schicht und eine farblose wässerige Schicht. Bei Sesamöl ist die letztere grün. Oel von süssen Mandeln verhält sich wie Olivenöl, färbt sich aber zum Unterschied von diesem mit dem Säuregemisch und dem Hypochlorit und Salzsäure gelb. — Ein anderes Unterscheidungsmittel der Oele ist Goldchlorid. Man löst etwa 5 cc Oel in 10 cc Aether und setzt zu der Lösung unter Umschütteln 1/2 cc Goldchlorid und etwa 1 cc conc. Kalilauge. Mit allen Oelen findet eine schnellere oder langsamere Reduction des Goldsalzes statt, bei dem Olivenöl tritt sie augenblicklich ein und das Filtrat zeigt dann eine jedem Oele eigenthümliche gelbliche oder grünliche Färbung oder ist farblos.

Ueber *Prüfung der Olivenöle mit besonderer Berücksichtigung der Jodzahl;* von Bach[1]). Für die feineren Speiseöle hat man im Grossen und Ganzen eine ziemlich constante Zahl gefunden, nämlich 82,8—83. Die in der Technik benutzten geringeren Schmelzöle haben jedoch höhere und niedere Grenzen, 81—85, und die sog. Lavadöle von butterähnlicher Consistenz gehen bis 79 herab. Oele von verschiedener Abstammung haben oft weit höhere Zahlen, mexikanisches 83—88; das Olivenkernöl dagegen hat eine ziemlich niedrige Zahl (81, 8). Von besonderem Einfluss sind nun noch bei technischen Oelen die Denaturirungsmittel und die häufig in grosser Menge vorkommende freie Säure (Bach fand Oele von 18—160° Burstyn); diese entfernt Verf. durch Zusammenreiben der Oele mit gepulverter Soda. Es stellte sich nun die Thatsache heraus, dass die entsäuerten Oele ganz andere, in der Regel niedrigere Jodzahlen gaben als die säurehaltigen. Ein abschliessendes Urtheil behält sich Bach vor.

Zur *Untersuchung von Olivenöl* empfiehlt R. Brullé[2]) alkoholische Silberlösung (25 g Silbernitrat in 75 g Alkohol von 90° Tr.). Zur Ausführung mischt man 10 cc des fraglichen Oeles mit 5 cc der Silberlösung und erhitzt beide eine halbe Stunde lang im Wasserbade. Reines Olivenöl wird dann durchsichtig geblieben sein unter Annahme einer schön grünen Farbe, während Erdnussöl braunröthlich, Colzaöl erst schwarz, dann schmutziggrün wird. Sesamöl erscheint in tief dunkler Rumfarbe, Leinöl dunkelröthlich, Baumwollensamenöl wird schwarz, Mohnöl schwarzgrün und Leindotteröl (deutsches Sesamöl) wird ebenfalls schwarz, zeigt jedoch beim Neigen des Reagensglases (also wohl in dünnen Schichten) ziegelrothe Färbung.

Ricinusöl. Die wirksamen Bestandtheile des Ricinusöls sollen nach H. Meyer[3]) Ricinolsäure und Ricinelaïdinsäure sein. Behandelt man chemisch reine Ricinolsäure mit salpetriger Säure, so erhält man Ricinelaïdinsäure und Ricinelaïdin, welche an und für

---

1) Pharm. Centralh. 1891, 363. 2) Compt. rend. durch Apoth.-Ztg. 1891, 56. 3) Arch. f. exper. Patholog. durch Pharm. Ztg. 1891, 707.

sich beide unwirksam sind, in Lösung oder in Emulsion aber stark purgirend wirken sollen.

Zur *Prüfung von Oleum Ricini* mischt man 10,0 g fraglichen Oeles mit 6,0 g eines Reagenzes folgender Zusammensetzung: Arg. nitric. 5,0, Acid. nitric. 1,0, Alkohol 100,0. Nach lebhaftem Umschütteln stellt man die Mischung in ein Wasserbad von 100°. Nach 5 Minuten darf sich keine röthliche Färbung der Flüssigkeit zeigen, andernfalls darf die Gegenwart von Baumwollensamenöl als erwiesen angesehen werden [1]).

Schweinefett. Bei Untersuchung von Schweinefett erhielt E. Dieterich [2]) folgende Werthe. a) Selbst ausgelassenes Schmeerfett: Spec. Gew. bei 90° = 0,896—0,897, Schmelzpunct 40—43°, Säurezahl 0,28—1,2. Jodzahl 51 bis 58,9; b) eingekauftes: Spec. Gew. bei 90° = 0,892—0,897, Schmelzp. 38—44°, Säurezahl 0,56 bis 1,7, Jodzahl 50,7—62,9. Die Bestimmung des spec. Gewichts bei 90° wird in Zukunft fallen gelassen werden, weil es sich herausgestellt hat, dass die erhaltenen Werthe für die Beurtheilung von untergeordnetem Werthe sind. — Das Arzneibuch verlangt, dass 10 g Fett in chloroform-weingeistiger Lösung nicht mehr als 0,2 cc N.-Kalilauge zur Sättigung der vorhandenen freien Fettsäuren verbrauchen sollen. Da dieses einer Säurezahl 1,12 entsprechen würde, so ist die Forderung erfüllbar, doch würde bei Anwendung von $^1/_{10}$ Normalkalilauge 1 g Fett genügen. — Die Bestimmung des Schmelzpunctes wird in der Weise ausgeführt, dass die Substanz im beiderseitig offenen Capillarrohr in Wasser eingesenkt und dann derjenige Wärmegrad als Schmelzpunct bezeichnet wird, bei welchem die Fettmasse in die Höhe steigt. —

Ueber die *Verfälschung des Schweineschmalzes mit Baumwollsamenöl* berichtete Dieterich [2]) ausführlich. Die Reactionen nach Bechi (mit alkoholischer Silbernitratlösung), nach Labiche (mit alkalischer Bleilösung), nach Hirschsohn (mit Goldchlorid) werden als unzuverlässig bezeichnet, weil sie nicht eintreten, wenn das Baumwollsamenöl vorher überhitzt worden war. Es wird hieraus mit Recht der Schluss gezogen, dass bei allen drei Reactionen der nämliche Bestandtheil des Baumwollsamenöles thätig ist und dass derselbe durch Ueberhitzen zerstört wird. Die Penkin'sche Reaction, nach welcher Kaliumdichromat bei Gegenwart von Schwefelsäure durch Baumwollsamenöl reducirt werden soll, ist nicht brauchbar, weil unter den von P. angegebenen Bedingungen auch reines Schweineschmalz reducirend wirkt. — Ebenso unzuverlässig ist die von Taylor angegebene Probe. Nach dieser werden 0,9 g Fett in 20 cc Petroleumbenzin unter Erwärmen gelöst, und die filtrirte Lösung wird 15—20 Minuten in Eiswasser gestellt. Nach dieser Zeit soll sich das Schweineschmalz ausscheiden, während das Baumwollsamenöl in Lösung bleibt. T. hat die in Lösung befindlichen

1) durch Apoth.-Ztg. 1891, 290. 2) Helfenb. Annal. 1890, 2.

Antheile nach dem Gewichte bestimmt und gefunden, dass bei 30 % Baumwollsamenölzusatz annähernd die gleichen Mengen in Lösung geblieben waren wie bei reinem Schmalz. Eine Durchprüfung erfuhr die von Muter und de Koningk angegebene Methode: Man stellt aus dem Schweineschmalz eine Kaliseife dar, setzt diese durch Bleiacetat in Bleiseife um und entzieht dieser durch Extraction mit Aether das Bleioleat. Man bestimmt die Menge der vorhandenen Oelsäure durch Titriren, ausserdem die Jodzahl der erhaltenen Oelsäuren. Die Jodzahl der Oelsäuren des Schweineschmalzes soll 93,66, diejenige der Oelsäuren des Baumwollsamenöles 136,69 betragen. Dieterich erhielt für reines Schweineschmalz 89,4—93, in einer Mischung mit 10 % Baumwollsamenöl 91,6. Erst von 30 % Baumwollsamenölzusatz an war eine erhebliche Steigung der Jodzahl, nämlich bis auf 97,4 nachzuweisen. Für Baumwollsamenöl wurde die Zahl 112,6 gefunden.

Auf Veranlassung der grosherzoglich badischen Regierung hat die Lebensmittelprüfungsstation in Karlsruhe Material für eine Bekanntmachung, betr. die *Prüfung des im Handel befindlichen amerikanischen Schweinefettes*, gesammelt. Die Vorarbeiten hierzu haben C. Engler und G. Rupp[1]) zu folgenden Resultaten geführt.. Um sicher zu sein, ob nicht vielleicht durch die Art der Fütterung oder durch die Verschiedenheit der Rasse der Schweine die Zusammensetzung oder die Eigenschaften des reinen Schweineschmalzes beeinflusst werden, haben sich die Autoren unausgeschmolzenes Schweinefett aus Amerika, England, Frankreich, Italien und Ungarn beschafft und dieses sowohl wie auch andererseits reines, am Mississippi geschlagenes Baumwollsamenöl zum Vergleich herangezogen. Die Methoden, welche bei der Prüfung der Fette in Anwendung kamen, waren: 1. *Bestimmung der Hübl'schen Jodzahl*, 2. *Bechi'sche Reaction* (Verhalten gegen alkoholische Silbernitratlösung), 3. *Labiche's Reaction* (Verhalten gegen Bleiacetat und Ammoniak), 4. *Meaumené's Bestimmung des Erhitzungsgrades beim Mischen mit concentrirter Schwefelsäure* und endlich 5. *Welmans' Prüfung durch Schütteln der Chloroformlösung mit einer Lösung von phosphormolybdänsaurem Natrium in Salpetersäure,* wobei reines Schweinefett farblos bleibt. Die Bleiacetatprobe scheint nach Engler und Rupp sehr von der Einwirkung des Lichtes, sowie vom Alter des Fettes und hauptsächlich vom Grade der Rancidität beeinflusst zu sein. Die in beschriebener Weise angestellten Untersuchungen von 61 theils unter der Bezeichnung „Schweinefett", theils als „Amerikanisches Schweinefett" im Handel befindlichen Proben erwiesen nicht weniger als 33 derselben als mit Baumwollsamenöl versetzt. Eine weitere Zahl konnte wegen ihres abnormen Jodadditionsvermögens, sowie wegen ihres Verhaltens beim Kochen mit alkoholischer Silbernitratlösung als reines Schweinefett gleichfalls nicht ange-

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1891, Heft 18 durch Pharm. Ztg. 1891, 434.

sehen werden. Mithin haben sich bei Weitem mehr als die Hälfte aller Schweinefette amerikanischen Ursprungs als gefälscht erwiesen, und es darf daher auch nicht Wunder nehmen, wenn Grimshaw behauptet, dass 90 % des hergestellten Baumwollsamenöles zu Genusszwecken und namentlich zur Schmalzfabrikation verwendet werden. Bedenkt man ferner, dass zu dieser Schmalzfabrikation alle zum Pökeln nicht brauchbaren, ekelerregenden Theile des Schweines, oder Fett von verletztem und auf dem Transport verendetem Vieh benutzt wird, so muss nicht nur die Pharmacie, sondern auch das Publicum den Erlass einer Bekanntmachung, welche über die Beschaffenheit des amerikanischen Schweinefettes aufklären soll, mit Freude begrüssen.

Ueber eine *neue Reaction zur Erkennung von fetten Oelen im Schweineschmalz* berichtet P. Welmans[1]). Verf. prüfte in der Voraussicht, dass die fetten Oele als Pflanzenabkömmlinge Stoffe alkaloïdischen und glykosidischen Charakters enthalten würden, alle ihm zugänglichen fetten Pflanzenöle auf ihre Reactionsfähigkeit gegen die bekannten Alkaloïdreagentien und erhielt mit den meisten derartigen Reagentien negative Ergebnisse: von günstigem Erfolge waren dagegen die Versuche mit Phosphormolybdänsäure oder dem Natriumsalz derselben. 1 g oder 25 Tropfen des fetten Oeles giebt man mit 5 cc Chloroform in einen Reagenscylinder, setzt 2 cc Phosphormolybdänsäure oder phosphormolybdänsaures Natron und eventuell einige Tropfen Salpetersäure zu und schüttelt kräftig um. Unter Reduction des Reagens nimmt die Mischung eine smaragdgrüne Färbung an. Lässt man hierauf einige Minuten stehen, so scheidet sich die Flüssigkeit in zwei Schichten. Die untere Chloroformschicht, ursprünglich mit einem Stich in's Gelbliche, von dem gelösten Oele herrührend, erscheint nun wasserhell, während die obere Schicht schön grün gefärbt ist. Diese Reaction tritt fast gleichförmig bei allen fetten Pflanzenölen auf, mit Ausnahme derjenigen, welche einer Behandlung mit chemischen Reagentien behufs Entsäuerung oder Entfärbung unterworfen waren (Ol. lini gebleicht, Ol. rapae entsäuert). Uebersättigt man die saure Lösung mit Ammoniak, Ammoniumcarbonat, einem Alkali oder Erdalkali, so schlägt die grüne Farbe in ein schönes Blau um, dessen Intensität derjenigen der vorherigen Grünfärbung entspricht. Durch diese Reaction, für deren Gelingen die Verwendung absolut reiner Utensilien und Reagentien Bedingung ist, lässt sich die Beimengung fetter Pflanzenöle zu thierischen Fetten nachweisen, da letztere ebenso wie Mineralfette sich indifferent gegen das Reagens verhalten. 1 g reines Schweinefett, Gänsefett, Talg, Hirschtalg, Butterfett etc. in Chloroform gelöst und mit dem Reagens geschüttelt, verändert die Farbe des letzteren (Gelb) durchaus nicht. Beim Uebersättigen mit Ammoniak oder Alkali wird das Gemisch farblos. Bei wenn auch nur geringen Zusätzen von Pflanzenölen tritt oben erwähnte Reaction ein, nach deren

1) Pharm. Ztg. 1891, 798.

Intensität annähernd der Gehalt an denselben geschätzt werden kann; auch entspricht die Intensität der Färbung der Höhe der Hübl'schen Jodzahl. — Das einzige thierische Oel, welches gleichfalls die Reaction giebt, ist Leberthran, in welchem bekanntlich alkaloïdische Basen nachgewiesen sind. Die Ansicht, dass die Reaction durch die Anwesenheit alkaloïdischer oder glykosidischer Stoffe in den fetten Oelen bedingt ist, findet eine weitere Stütze in dem Verhalten der letzteren, besonders des Baumwollsamenöls gegen Pikrinsäure. Giebt man zu 10 cc eines Oeles eine kaltgesättigte Lösung von Pikrinsäure in Aether und lässt letzteren langsam verdunsten, so bleibt die Pikrinsäure zunächst in dem Oele gelöst und letzteres färbt sich daher braun. Auch diese Reaction kann recht wohl zum Nachweis von Baumwollsamenöl im Schweinefett benutzt werden, denn reines Schweinefett erscheint nach dem Verdunsten des Aethers citronengelb, während mit Baumwollsamenöl vermischtes braunroth gefärbt wird.

Mecke und Wimmer[1]) bestätigen die Angaben von Welmans und haben gefunden, dass auch erhitztes Baumwollsamenöl — wenn auch weniger — reducirend auf die Molybdänlösung einwirkt und grössere Mengen eines solchen Oeles gut erkannt werden können; bei 10 % tritt deutliche Reduction ein. Geringe Mengen Eisen sollen übrigens auch die Grünfärbung veranlassen können.

Welmans[2]) bestätigt, dass erhitztes Baumwollsamenöl ebenfalls die Reaction giebt, und dass geringe Mengen Eisen, überhaupt die Chlorüre der Schwermetalle (Eisen, Kupfer, Zinn), auch Grünfärbung des Reagens veranlassen können. Die grosse Empfindlichkeit der Reaction, besonders zwischen Zinnchlorür und Phosphormolybdänsäure veranlasste den Verf., die Oele auf einen Gehalt an Metallen, welche bei Anfertigung und Aufbewahrung der ersteren in dieselbe hineingelangt sein konnten, zu prüfen; die Versuche ergaben jedoch völlige Abwesenheit von Metallen. Ob ein Fett rein oder mit Oel verfälscht ist, geht auch schon ziemlich deutlich aus seiner Löslichkeit in Chloroform hervor; während reines Fett sich nur langsam nach energischem Schütteln löst, vertheilt sich mit Oel hergestelltes Fett im Chloroform sofort in kleinere Klümpchen, die ihrerseits nach leichtem Schütteln in Lösung gehen. Letztere, gegen einen dunklen Hintergrund gehalten, zeigt, namentlich an der Oberfläche deutliche Gelbfärbung, während die Lösung des reinen Fettes vollständig farblos erscheint. Uebrigens verhält sich die Phosphorwolframsäure vollständig analog der Phosphormolybdänsäure, jedoch sind die Färbungen nicht charakteristisch genug.

Zum *Nachweis von Pferdefett in Schweineschmalz* wird in Corps Gras[3]) die Ermittelung der Bromzahl empfohlen, da dieselbe für Schweineschmalz 40 %, für Pferdefett hingegen 67 %

1) Pharm. Ztg. 1892, 7. 2) Pharm. Ztg. 1892, 22. 4) durch Pharm. Ztg. 1891, 452.

betrage. Zur Ausführung des Verfahrens soll man 1 g Fett in 20 cc Chloroform oder Schwefelkohlenstoff lösen, 50 cc Bromlösung (1 l = 15 g) hinzusetzen, mit Salzsäure ansäuern und nach dem Schütteln 12 Stunden stehen lassen. Nach Zusatz von Jodkalium wird mit Natriumhyposulfit titrirt.

Ueber die *Isolirung eines neuen Körpers aus Sesamöl* berichtete J. F. Tocher [1]). Dass das Sesamöl eine geringe Menge eines bis jetzt unbekannten, vielleicht resinoidähnlichen Körpers enthalte, ist schon länger vermuthet worden. Zur Isolirung desselben durchschüttelte Verfasser 10 Volumina Oel mit 7 Volumina Essigsäure, liess dann die Essigsäure absetzen, dampfte sie in einer Porzellanschale über dem Wasserbade ab und erhielt so einen gelatinösen, durchsichtigen, bernsteinfarbenen Rückstand. Löste man einen Theil desselben in warmer Kalilauge, schüttelte und liess dann stehen, so bildete sich ein weisser Bodensatz. Auch löste sich der Rückstand in heissem Alkohol, diese Lösung gab auf Zusatz von Wasser ebenfalls einen weissen Bodensatz, der sich unter dem Mikroskop krystallinisch erwies. Der durch Behandeln mit Kalilauge erhaltene Bodensatz wurde mit destillirtem Wasser ausgewaschen, mit verdünnter Salzsäure gekocht, aufs neue ausgewaschen und getrocknet, in heissem Alkohol gelöst und zur Krystallisation bei Seite gesetzt. Es wurden lange bei 116 bis 118° C. schmelzende Krystallnadeln erhalten. Sie lösten sich in Benzin, Terpenthinöl, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Eisessig, am leichtesten jedoch in Chloroform, während sie sich in Wasser, Alkalien, Salzsäure unlöslich erwiesen. Durch H_2SO_4 und HNO_3 wurden sie zersetzt, gegen Lackmus und andere Indicatoren verhielten sie sich indifferent, auch gaben sie mit salzsaurer Pyrogallollösung keine Purpurfärbung, jedoch eine zunächst grüne, dann hellrothe Färbung mit Nitroschwefelsäure. Mit HNO_3 gaben die Krystalle grüne, dann gelbe Färbung, mit Zucker und H_2SO_4 eine bräunliche. Sie verhalten sich also wesentlich anders als Myristinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure, welch letztere mit Zucker und H_2SO_4 eine zunächst braune, aber dann hellviolette Färbung hervorruft. Die auf gewöhnlichem Wege vermittelst CuO vorgenommenen Verbrennungen ergaben im Mittel 30,53 % C, 5,43 % H, 64,04 % O.

Stephanskörneröl erhielt Haensel aus den Stephanskörnern durch Pressung zu 16 %; die Jodzahl fand E. Dieterich [2]) zu 75,26.

Strophanthusöl. Die Strophanthussamen geben 24 % eines gelblichen oder grünbräunlichen Oeles. Dasselbe zeigt einen schwach narcotischen Geruch. Die Dichte ist 0,9247 bei 21° nach Fischer, 0,925 bei 15° nach Helbig. Die Verseifungszahl ist 179,5, die Jodzahl 95,3—95,9. Es ist leicht verseifbar und enthält 92 % Fettsäuren, die bei 44° schmelzen, bei 38° er-

1) The pharm. Journ. and Transact. 1891, 1074, 639.
2) Helfenb. Annal. 1890, 81.

starren. Mit concentrirter H_2SO_4 giebt das Oel eine schmierige, braungrünliche Masse; mit Acidum nitricum giebt es eine grüne Färbung; mit Acidum nitricum fumans wird es erst grün, dann vorübergehend rothbraun und wieder gelbgrünlich [1]).

E. Dieterich [2]) fand die *Jodzahl* des fetten Strophanthusöles zu 90,1—90,33.

Talg. Bei der Bestimmung der Schmelzpuncte, der Säure- und Jodzahl einiger Talgarten erhielt E. Dieterich [3]) nachstehende Mittelwerthe:

Sebum	Schmelzpunct	Säurezahl	Jodzahl
bovinum	45 bis 48°	1,1 bis 1,7	35,3 bis 39,3
ovile	48 bis 49°	0,5 bis 1,4	34,4 bis 38,1

Ueber eine *Talgverfälschung* im grossen Stile berichtete van Hamel-Roos [4]). Die Verfälschung von ca. 50,000 kg Talg war derart ausgeführt, dass der Inhalt eines Fasses von oben nach unten und von der einen Seite nach der anderen, also hauptsächlich in der Mitte, aus reinem Talg bestand, der somit die Gestalt eines Kreuzes hatte; die vier Segmente zwischen den Armen des Kreuzes dagegen und die Wände des Fasses waren mit durch Wasser und Pottasche verfälschter Waare gefüllt.

Wachs. Bei der *Untersuchung unverfälschter Wachsproben* gelangte E. Dieterich [5]) zu nebenstehenden Durchschnittszahlen.

	Weisses Wachs	Gelbes Wachs
Spec. Gewicht bei 15° C. .	0,963 bis 0,968	0,963 bis 0,966
Säurezahl	18,6 bis 19,0	18,2 bis 21,6
Esterzahl	71,8 bis 74,0	71,4 bis 75,6
Verseifungszahl	90,8 bis 92,6	90,0 bis 97,2

Verfasser bemängelt die Prüfungsvorschrift der Pharm. Germ. III. für Wachs, da dieselbe weder die Säure- noch Esterzahl berücksichtigt, und diese Zahlen für die Identificirung eines reinen Bienenwachses unerlässlich sind. Ebenfalls bemängelt Verfasser die Bestimmung des spec. Gewichts des Wachses nach den Angaben der Pharm. Germ. III; nach den Erfahrungen des Verfassers erhält man mit der Hager'schen Schwimmprobe nur zu-

1) Annal. d. Chim. e d. Farm. durch Apoth.-Ztg. 1891, 167. 2) Helfenb. Annal. 1890, 81. 3) Helfenb. Annal. 1890, 88. 4) durch Pharm. Ztg. 1891, 55. 5) Helfenb. Annal. 1890, 14.

verlässige Werthe, wenn man nach den Angaben Hager's Wachsperlen herstellt und diese 18 bis 24 Stunden vor Ausführung des Versuches liegen lässt, da sich nur auf diese Weise luftfreie Perlen erhalten lassen. Des weiteren hat Verfasser die von Gawalowski vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des spec. Gewichtes von Wachsarten, Harzen und harten Fetten durch Titriren einer Prüfung unterzogen und gefunden, dass man nur bei peinlicher Einhaltung der Versuchsbedingungen zu befriedigenden Zahlen gelangt, dass dagegen die Hager'sche Schwimmprobe practischer, einfacher und ebenso zuverlässig ist. Buisine hat ein Verfahren der Wachsuntersuchung bekannt gegeben, nach welchem sämmtliche Bestandtheile des Wachses ermittelt werden, es erstreckt sich auf die Bestimmung der freien Säuren, der Gesammtsäuremenge, der ungesättigten Oelsäuren, der Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Benedikt und Mangold konnten nach diesem Verfahren noch weniger wie 6 % Ceresin im Bienenwachse nachweisen, was nach der Hübl'schen Methode nicht möglich ist.

Zum *Nachweis von Fichtenharz* im Bienenwachs empfiehlt H. Röttger [1]) das von E. Schmidt angegebene Verfahren als das geeignetste. Er bestätigt die Angabe letztgenannten Autors, dass auf diese Weise ein Zusatz von 1 % Colophonium noch mit grosser Schärfe zu erkennen ist. Man verfährt folgendermaassen: 5 g des zu prüfenden Wachses werden in einem Kolben mit der 4- bis 5fachen Menge roher Salpetersäure von 1,32 bis 1,33 spec. Gewicht zum Sieden erhitzt und eine Minute lang darin erhalten. Dann wird das gleiche Volumen kalten Wassers zugesetzt und unter Umschütteln so viel Ammoniak, bis die Flüssigkeit stark danach riecht. Giesst man nun die alkalische Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Wachse in ein cylindrisches Gefäss, so besitzt dieselbe bei reinem Wachs nur eine gelbe Farbe, bei mit Harz verfälschtem eine mehr oder minder rothbraune Färbung (in Folge der entstandenen Nitroproducte).

Die *Untersuchung des Wachses* erfolgt nach Hübl bekanntlich in der Weise, dass man 3 bis 4 g Wachs in Alkohol löst, hierauf die freie Säure mit alkoholischer Kalilauge titrirt (Säurezahl s), darauf mit einem Ueberschuss von Kalilauge verseift und das nicht verseifte Kalihydrat mit Salzsäure zurücktitrirt. Die zuletzt verbrauchte Menge KOH ergiebt die Aetherzahl a. Für reines Wachs wird die Säurezahl s zu 19—21, die Aetherzahl a zu 73 bis 76, das Verhältniss zwischen Säurezahl und Aetherzahl (19 bis 21 : 73 bis 76 = 1 : x), d. h. die sog. Verhältnisszahl zu 1 : 3,6 bezw. 1 : 3,8 angenommen. R. Benedikt und K. Mangold theilen nun mit, dass die Hübl'sche Methode gewisse Uebelstände zeigt, und zwar dadurch, dass sich manche Wachssorten sehr schwer verseifen lassen, wodurch zu niedrige Esterzahlen erhalten werden, auf Grund deren auch reine Wachssorten verdächtig erscheinen.

---

1) Chem. Ztg. 1891, 45..

2) Chem. Ztg. 1891, No. 28 durch Pharm. Ztg. 1891, 276.

Ist aber ein Wachs ceresinhaltig, so werden stets zu niedrige Werthe erhalten. — Sie empfehlen daher folgende Abänderung der Hübl'schen Methode, deren zweiter Theil dann verständlich wird, wenn man überlegt, dass sowohl die im Wachse enthaltenen Fettsäuren, als auch die Alkohole in Wasser so gut wie unlöslich sind: a) Sie bestimmen zunächst die Säurezahl s durch Titration von 7 bis 10 g Wachs mit wässeriger $^1/_2$-Normallauge. Die grosse Menge Wachs wird angewendet, um den Versuchsfehler zu verringern. b) Statt der Verseifungszahl bestimmen sie die „Gesammtsäurezahl" S, d. h. diejenige Menge KOH in $^1/_{10}$ %, welche 1 g jener Mischung aus Fettsäuren und Fettalkoholen bedarf, die man erhält, wenn man das Wachs verseift und die Seife durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Diese Mischung wird als „aufgeschlossenes Wachs" bezeichnet. — Man löst ca. 20 g KOH in einer halbkugeligen Porzellanschale von 350 bis 500 cc Inhalt in 15 cc Wasser, erhitzt auf einem Drahtnetze bis zum beginnenden Sieden und fügt 20 g des geschmolzenen und filtrirten Wachses unter Umrühren hinzu. Man erhitzt mit kleiner Flamme unter lebhaftem Umrühren noch 10 Minuten lang weiter. Man verdünnt mit 200 cc Wasser, erwärmt und säuert mit 40 cc vorher mit Wasser ein wenig verdünnter Salzsäure an. Man kocht, bis die aufschwimmende Schicht völlig klar ist, lässt erkalten und reinigt den Wachskuchen durch dreimaliges Auskochen mit Wasser, dem man das erste Mal etwas Salzsäure zusetzt. Zuletzt wird der Kuchen abgehoben, mit Filtrirpapier abgewischt, im Trockenkasten geschmolzen und filtrirt. Das filtrirte, noch flüssige Fett wird auf ein Uhrglas ausgegossen und nach dem Erkalten in Stücke gebrochen. 6—8 g des in dieser Weise „aufgeschlossenen Wachses" werden mit säurefreiem Alkohol übergossen, auf dem Wasserbade erhitzt und nach Zusatz von Phenolphtaleïn titrirt. Die Verseifung ist unter diesen Umständen, selbst bei grossem Ceresingehalte, stets eine vollständige. — Die sub b erhaltene Gesammtsäurezahl S entspricht der Hübl'schen Verseifungszahl (d. i. Säurezahl und Esterzahl), doch ist sie etwas niedriger als die letztere (wegen der Aufnahme von Wasser beim Verseifen) Eine grössere Anzahl Sorten von gelbem Bienenwachse lieferte zwischen 88 und 93 liegende Gesammtsäurezahlen S. Ein Ceresin- bezw. Paraffingehalt des Wachses wird berechnet nach der Formel: $W = \frac{100 . S}{92,8}$. Man erhält für W den Procentgehalt an Wachs, die Differenz von 100 entspricht dem zugesetzten Ceresin bezw. Paraffin. Stearinsäure und Harzgehalt geben sich an der erhöhten Säurezahl s zu erkennen. Der Stearinsäuregehalt K berechnet sich nach der Formel: $K = \frac{10(s-20)}{18}$. In Mischungen von Rindertalg und Wachs berechnet sich der Wachsgehalt W nach der Formel: $W = \frac{100(S-92,8)}{112,2}$.

Eine *neue Methode zur Prüfung des Bienenwachses* giebt H. Hager [1]) an. Wird ein kleines cylindrisches Wachsstück von etwa 5—6 mm Dicke und 3—4 cm Länge in einer Proberöhre von 8—10 cm Länge und 1,2—1,3 cm Weite mit Petroleumbenzin übergossen, so dass dieses den Wachscylinder um 1—2 cm überragt, so tritt bei völlig reinem Bienenwachs folgendes Verhalten zu Tage: Von der Aussenfläche des Wachscylinders lösen sich kleine staubähnliche Theilchen und nach $1^1/_2$—2 Stunden stellt die Wachsmasse einen gleichförmigen pulverigen Satz mit ebener Oberfläche dar. Bei gelbem Wachs kann dies 3 Stunden dauern. Dieses letztere wird durch den Contact mit Benzin gebleicht, während das Benzin farblos bleibt oder gelblich gefärbt erscheint. Gefärbtes gelbes Wachs bewahrt meist die gelbe Farbe und färbt auch das Benzin gelb. Falsificat-Wachscylinder bleiben im Gegensatz zu reinem Bienenwachs einen halben, selbst 2—4 Tage lang unverändert und zerfallen sodann nicht zu einem Pulver, sondern sie spalten sich in Längsstäbe, die gerade oder etwas gebogen sind. Betragen die fremden Beimischungen nur wenige Procente, so lösen sich wohl vom Wachscylinder Flocken ab; nach einem halben oder ganzen Tage besteht das Wachssediment aus Flocken, durchsetzt mit gebrochenen Längssäulen. Selbst bei ganz geringem Gehalte an fremder wachsähnlicher Substanz sind Andeutungen vorhanden, welche auf die Bildung von Längstheilen hinweisen. Hager nennt diese Prüfung „Benzinatprobe"; die geeignete Temperatur ist die mittlere (14—18° C.). Die Prüfung wurde auf alle möglichen Wachsfälschungen mit stets befriedigendem Erfolge angewendet. Ganz analog wie Benzin verhielt sich auch Aethyläther von 0,720 spec. Gew. gegen reine und verfälschte Wachsproben. Zur Beurtheilung der Reinheit eines Wachses empfiehlt Hager die Anwendung dieser beiden Prüfungsmethoden neben der Ammoniak-Schüttelprobe.

Das *italienische gelbe Wachs* zeigt nach Untersuchungen von St. Camilla [2]) im Allgemeinen die physikalischen und chemischen Eigenschaften des gelben Wachses anderer Länder und in Bezug auf specifisches Gewicht, Schmelzpunct, Säurezahl, Verseifungszahl, Jodzahl u. s. w. Schwankungen, wie sie auch in Deutschland und anderswo ermittelt wurden. Daneben ergab sich aber, dass das ligurische Wachs, welches ausschliesslich von einer besonderen gelben Bienenart, Apis Ligustica Spinola, producirt wird, reicher an freien und combinirten Säuren und ebenso an freien Säuren ist, während der Schmelzpunct um $^1/_2$° niedriger liegt. Die fraglichen Verhältnisse ergeben sich aus der Tabelle A auf der folgenden Seite.

Die Zahl 0,91 im ligurischen Wachse ist allerdings wohl nicht als normal anzusehen, da es sich um eine sehr helle Wachssorte handelt, in welcher möglicherweise durch oxydirende Ein-

1) durch Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1891, 828. 2) Giorn. della Accad. di Med. di Torino No. 9, 10 durch Pharm. Ztg. 1891.

Tabelle A.

	Spec. Gew.	Schmelzpunct	Zahl der Säuren	Zahl der Aether	Flüchtige Säuren
Italienische Wachsarten excl. Ligurien	0,959—0,966	63,0—64,4	19,04—20,9	72,18—75,25	0,34—0,41
Ligurisches Wachs 1	0,959	62,5—63,5	21,22	76,05	0,91
„ „ 2	0,959	62,5—63,6	20,97	74,78	0,54

Tabelle B.

	a) Spec. Gew.	b) Schmelzpunct	c) Solidifications-punct	d) Säurezahl	e) Aetherzahl	Verhältniss von d) zu e)
Italienisches Wachs	0,959—0,966	62,5—64,4	60,5—62,8	19,04—21,22	72,00—76,05	3,55—3,88
Verfälschtes gelbes Wachs aus Varzi	0,954	59,0—60,5	59,5—58,0	51,23	46,8	0,91
„ Paris	0,984	53,5—55,0	53,0—54,5	138,17	24,23	0,17

	Verseifungs-zahl	Meissl'sche Zahl	Jodzahl	Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck von 1,0 geliefert ccm	Carbrine in 100 g Wachs
Italienisches Wachs	91,20—97,27	0,34—0,91	8,18—11,6	53,0—56,7	12,46—13,86
Verfälschtes gelbes Wachs aus Varzi	98,03	0,45	10,25	35,1	12,09
„ Paris	162,04	0,29	20,61	16,3	5,02

flüsse flüchtige Säuren entstanden sind. Am nächsten dem ligurischen Wachse steht ein piemontesisches (von Saluzzo). Camilla hat auch zwei verfälschte Wachssorten, eine aus Varzi (Vogherese) und ein Pariser Wachs, untersucht, von welchem das letztere schon durch seinen Geruch verrieth, dass es mit Harz verfälscht war. Das verfälschte Wachs von Varzi zeigte dagegen eine bei uns bisher nicht vorgekommene Verfälschung, nämlich mit Wollschweiss und gab Cholesterinreaction. Dass es möglich ist, durch die für die Fette gebräuchlichen neuen Untersuchungsmethoden auch die Verfälschung des Wachses sofort zu erkennen, lehren die von Camilla erhaltenen Zahlen (s. Tabelle B auf Seite 326).

Beobachtungen über das *specifische Gewicht und den Ausdehnungscoëfficienten des japanischen Wachses* theilte O. Kleinstück [1]) mit; es zeigte sich (an drei Proben verschiedener Herkunft), dass die Wachsstückchen bei etwa 18° und darüber auf Wasser schwammen, bei 15° aber und darunter untersanken. Dieses sonderbare Verhalten hängt damit zusammen, dass der Ausdehnungscoëfficient des Wachses beträchtlich grösser ist als der des Wassers.

Ueber das *Fett der Sabadillsamen* von Ernst Opitz siehe im Nachtrage.

Ueber das *Fett aus Amanita pantherina* und *Boletus luridus* von Ernst Opitz siehe im Nachtrage.

Eine *neue Reaction des Cholesterins;* von Obermüller [2]). Verfasser hat durch Zusammenschmelzen von Cholesterin mit Propionsäureanhydrid den Propionsäure-Ester des Cholesterins $C_2H_5COOC_{26}H_{43}$ erhalten; derselbe bildet eine reine, fettglänzende, zähe Masse von krystallinischem Gefüge, sein Schmelzpunct liegt bei 98°. Wird diese Verbindung geschmolzen und langsam abgekühlt, so zeigt sie eine Reihe eigenthümlicher Farbenerscheinungen, indem sie zuerst violett, dann blau, grün, dunkelgrün, orange und kupferroth wird. Diese Farbenerscheinungen empfiehlt Obermüller zur Erkennung des Cholesterins. Zur Anstellung der Reaction schmilzt man das möglichst rein dargestellte und getrocknete Cholesterin mit 2 bis 3 Tropfen Propionsäureanhydrid vorsichtig über einer kleinen Flamme. Die beim Erkalten fettglänzende Masse zeigt beim Schmelzen und langsamen Abkühlen die angegebenen Farbenerscheinungen.

Ueber die *Farbenreaction des Isocholesterins mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure;* von E. Schulze [3]). Wird eine geringe Menge von Isocholesterin in erwärmtem Essigsäureanhydrid gelöst und der erkalteten Lösung ein Tropfen concentrirte Schwefelsäure zugefügt, so färbt sie sich sehr bald gelb, welche Färbung binnen Kurzem in Rothgelb übergeht; die Flüssigkeit

---

1) durch Pharm. Centralh. 1891, 27. 2) Arch. f. Phys. 1889, 556 durch Centralbl. f. med. Wissensch. 1890, 45. 3) Zeitschr. f. phys. Chemie 1890, 522.

zeigt grüne Fluorescenz. Nimmt man zur Lösung Chloroform und fügt dann Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure zu, so treten dieselben Farbenerscheinungen auf, schon bei Verwendung der sehr geringen Menge von 0,01 g Isocholesterin.

b. Acrylverbindungen.

Angelicasäure. E. Schmidt [1]) berichtigt eine frühere Beobachtung von ihm, wonach sich Angelicasäure in die isomere Methylcrotonsäure mit der Zeit schon bei der einfachen Aufbewahrung verwandele, dahin, dass die Angelicasäure durch längere Aufbewahrung allein nicht in Methylcrotonsäure übergeht. Die entgegenstehende vor 12 Jahren von dem Verfasser beobachtete Umwandlung muss daher durch andere noch zu ermittelnde Umstände bedingt sein. Im Anschluss hieran bemerkt E. Schmidt, dass die Angelicasäure entgegen den meisten sich findenden Angaben weder frei, noch in Form einer ätherartigen, durch Wasserdämpfe zerlegbaren Verbindung in der Angelicawurzel vorkommt, sondern das Spaltungsproduct eines bisher nicht bekannten Bestandtheiles der Angelicawurzel (Angelicabalsam) unter dem Einflusse des Aetzkalks oder Aetzkalis ist, welche bei Gewinnung derselben zur Anwendung gelangen.

Oelsäure. Die *Prüfung der Oelsäure* führt E. Dieterich [2]) mit weingeistiger $^1/_2$-Normalkalilauge aus; er hat ferner bei einer Reihe von Analysen die Jodzahl beigefügt. Der Oelsäuregehalt schwankt zwischen 91,18 bis 98,70 %, die Jodzahlen zwischen 71,00 bis 79,94. Einem höheren Gehalte an Oelsäure scheint eine höhere Jodzahl zu entsprechen. Uebrigens erscheint es, so wird zu Obigem richtig bemerkt, nicht ganz zutreffend, das zum Sättigen der technischen Oelsäure verbrauchte Aetzkali auf „Procente Oelsäure" umzurechnen. Es dürfte zweckmässiger sein, die Milligramme KOH anzugeben, welche 1 g Oelsäure verbraucht. Denn wenn D. z. B. durch Titriren 91,18 % Oelsäure findet, so ist es doch klar, dass das untersuchte Product durchaus nicht 91,18 % Oelsäure und etwa 8,82 % nicht saurer Bestandtheile zu enthalten braucht, sondern es ist sehr viel wahrscheinlicher, dass die Differenz dadurch bedingt wird, dass die technische Oelsäure ein Gemisch von Oelsäure mit Säuren von höherem Molekulargewicht ist.

Ueber den *Nachweis von Harzöl und Mineralöl in Oleïn, von Paraffin in Kerzenmasse neben Stearinsäure;* von A. Körner [3]). Verf. titrirt die Fettsäuren (Oelsäure und Stearinsäure) auf bekannte Weise mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge. Die hierbei entstehende Seife hindert aber die Erkennung der Natur des nicht verseifbaren Stoffes. Körner schlägt deshalb zur Erkennung (nicht zur quantitativen Bestimmung) ein Verfahren vor, welches auf fol-

1) Arch. Pharm. 1891, 229, 69. 2) Helfenb. Annal. 1890, 1.
3) Deutsch. Chem. Ztg. 1891, 402 durch Pharm. Centralh. 1891, 104.

genden Principien beruht. Das Untersuchungsmaterial wird mit weingeistiger Kalilauge verseift, mit Sand zur Trockne verdampft, und der Rückstand in der Wärme mit Aether extrahirt, hierauf wird Quecksilberchlorid in Aether gelöst zugesetzt, wodurch fettsaures Quecksilberoxyd unlöslich ausfällt. Die Aetherlösung enthält nun die unverseifbaren Stoffe (Mineralöl, Harzöl, Paraffin), welche beim Verdampfen des Aethers zurückbleiben. Die Einzelheiten wolle man im Original nachsehen.

i. Aminbasen.

Darstellung von Lecithin aus Pflanzensamen. E. Schulze und A. Likiernik[1]) gelang die Darstellung desselben aus Pflanzensamen (Wicken und Lupinen) in folgender Weise. Die feinstgepulverten Samen wurden mit Aether erschöpft, dann bei ca. 60° mit Weingeist ausgezogen, die Auszüge bei 40 bis 50° eingedunstet, die Verdampfungsrückstände mit kaltem Aether behandelt. Die ätherischen Lösungen wurden so oft mit Wasser geschüttelt, bis dieses nichts mehr aufnahm, dann bei gelinder Wärme eingedunstet und die Verdampfungsrückstände bei 50° mit absolutem Alkohol behandelt. Die so gewonnene Lösung schied beim Abkühlen in einer Kältemischung das Lecithin aus, welches mit kaltem Weingeist gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Das so erhaltene Lecithin stimmte in seinen Eigenschaften mit dem aus dem Thierkörper gewonnenen überein und lieferte bei der Verseifung mit Barytwasser die gleichen Spaltungsproducte wie dieses, nämlich Cholin, Glycerinphosphorsäure und fette Säuren. Der Beweis für das Vorhandensein von Lecithin im Pflanzenorganismus ist hierdurch vollständig erbracht.

Zur *Sperminfrage* (s. auch Jahresber. 1890, 291). A. Jürgens[2]) hat Spermin genau nach der vom Entdecker Schreiner gegebenen Vorschrift darstellen können und dieses Spermin, welches alle Eigenschaften, die ihm von dem Entdecker zugeschrieben werden, in der ausgesprochensten Weise besass, mit dem Pöhl'schen Präparat verglichen. Der Vergleich fiel für das Pöhl'sche Präparat vollständig negativ aus.

Das in derselben Angelegenheit publicirte und von Beilstein, J. Trapp und A. Dianin unterzeichnete Protocoll der vom Medicinalrathe in Russland eingesetzten Expertenkommission lautet im Auszuge wie folgt[3]): Das Schreiner'sche Spermin ist kenntlich 1) an dem charakteristischen phosphorsauren Salz (Charcot'sche Krystalle), 2) an der Bildung einer krystallinischen Verbindung mit Chlorgold, 3) an der Einwirkung metallischen Magnesiums auf dieses Doppelsalz, wobei der Geruch nach frischem Sperma bemerkbar ist. Von diesen Reactionen ist die erstere die charakteristischste: sie wird leicht erhalten, und die eigenartigen

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 71. 2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1890, No. 46. 3) Wratsch 1890, No. 50 d. Pharm. Ztg. 1891, 39.

Krystalle des phosphorsauren Salzes können sofort unter dem Mikroskop nachgewiesen werden. Aethylenimin (nach Ladenburg und Abel) verhält sich zum Chlorgold genau so wie Spermin, nur mit dem Unterschiede, dass bei der Zerlegung des Doppelsalzes mit Magnesium sich kein Spermageruch entwickelt. Aethylenimin wird durch Phosphorsäure nicht gefällt. Das Phosphat desselben ist leicht löslich und unterscheidet sich hierdurch hauptsächlich von dem schwerlöslichen phosphorsauren Spermin. Das reine Spermin, durch Baryt aus der phosphorsauren Verbindung ausgeschieden, bildet stets und leicht die charakteristischen Krystalle des phosphorsauren Salzes, ganz gleich, ob man das freie Spermin mit Phosphorsäure mischt oder ob man das salzsaure Spermin mit phosphorsaurem Natrium zusammenbringt. Je langsamer die Ausscheidung der Krystalle vor sich geht, um so grösser, glänzender und schöner werden dieselben. Die phosphorsaure Verbindung lässt sich aus Ammoniakliquor ohne Zersetzung umkrystallisiren. Wenn man den Inhalt der Pöhl'schen Ampullen mit phosphorsaurem Natrium mischt, so entsteht sofort ein flockiger Niederschlag. Wenn man eine solche Mischung auf einem Uhrgläschen an der Luft eintrocknen lässt, so erhält man aus den Ampullen der Septemberdarstellung einen weissen Rückstand, dagegen aus den Ampullen der Darstellung vom Mai, Juni etc. einen gelben Rückstand. Es ist klar, dass das Präparat, welches vor September dargestellt worden, weniger gereinigt ist, aber das Aussehen der Rückstände aus den Präparaten ist im Allgemeinen dasselbe. Unter dem Mikroskop lassen sich in den Rückständen keine charakteristischen Krystalle des phosphorsauren Salzes erkennen, entweder weil in den Ampullen kein Spermin enthalten ist oder weil die Menge fremder Beimischungen so gross ist, dass es nicht gelingt, in der Masse derselben die Krystalle des phosphorsauren Spermin zu entdecken. (Unter diesen Beimengungen lässt sich durch die Biuretreaction die Anwesenheit von Peptonen deutlich nachweisen.) Wenn man das reine phosphorsaure Spermin mit einer grösseren Menge Wasser kocht, so löst es sich vollständig und scheidet sich beim Abkühlen wieder in krystallinischer Form aus. Die Niederschläge, welche auf Zusatz von phosphorsaurem Natrium aus dem Pöhl'schen Präparate erhalten werden, lösen sich beim Kochen mit Wasser zum grössten Theile überhaupt nicht in Wasser. Hierdurch ist auf das Schärfste bewiesen, dass die Hauptmasse des Pöhl'schen Präparates nicht aus Spermin besteht. Die Pöhl'schen Präparate werden auch durch Chlorgold gefällt, aber in Gestalt von Flocken, nicht in Gestalt charakteristischer Krystalle. Wenn pulverförmiges Magnesium auf diesen Niederschlag einwirkt, so entsteht eine braune Masse und der sich entwickelnde Wasserstoff besitzt Spermageruch. Dies ist die einzige Reaction, welche die Anwesenheit von Spermin erkennen lässt, doch kann man derselben keine grosse Bedeutung beilegen. Versuche, welche mit den Nebenproducten der Sperminbereitung angestellt wurden, zeigen,

dass die Entwickelung des Spermageruches auch mit diesen Substanzen erhalten werden kann. Dies ist auch erklärlich, weil Riechstoffe selbst in geringster Menge durch den Geruchssinn erkannt werden können, und ihre Wahrnehmung keinen Schluss auf die vorhandene Menge zu ziehen gestattet. Die Bildung eines so charakteristischen Salzes, wie das phosphorsaure Spermin, giebt dagegen nicht nur die Möglichkeit, die Anwesenheit des Spermins mit Sicherheit zu erkennen, sondern giebt auch einen Begriff davon, wie gross die Menge desselben in dem Untersuchungsobject ist. *Darstellung des Spermins:* A. W. Pöhl publicirte eine ausführliche Beschreibung der Darstellung seines Präparates aus Testikeln. Diese Methode ist beinahe dieselbe, welche Schreiner anwandte, nur mit dem Unterschiede, dass Schreiner die zerkleinerten Testikeln mit Essigsäure auszog, Pöhl dagegen mit Salzsäure. Die schliessliche Bearbeitung hat Pöhl jedoch garnicht so ausgeführt, als er sie beschrieben hat. Wenn man streng nach Schreiner arbeitet (wie Pöhl dies zu thun behauptet) d. h. wenn man das Spermin mit Phosphorwolframsäure ausfällt, den Niederschlag mit Baryt zerlegt und den Ueberschuss an Baryt mit Kohlensäure entfernt, so erhält man ein Spermin, welches Baryt enthält, denn mit dem Spermin werden andere Stoffe mitgefällt, welche durch Kohlensäure nicht zerlegbare Barytverbindungen bilden. Ein solches Präparat darf auf keinen Fall zur medicinischen Verwendung zugelassen werden, weil bekanntlich die Barytsalze giftig sind. Dies war natürlich Pöhl bekannt, wesshalb er den Barytüberschuss mit Schwefelsäure beseitigte (wovon jedoch in seiner Beschreibung keine Rede ist) und unter Zusatz von freier Salzsäure abdampfte. Aber es fragt sich hier, ob das Spermin in dem Pöhl'schen Präparate als salzsaures Salz oder, was wahrscheinlicher, als schwefelsaures Salz vorhanden ist. Reines Spermin kann man nur erhalten, wenn man dasselbe mit Phosphorsäure niederschlägt und den Niederschlag durch Krystallisation aus Wasser reinigt. Auf diesem Wege werden alle Beimengungen beseitigt. Eine solche Reinigung hat Pöhl nicht ausgeführt. Alles, was durch phosphorwolframsaures Salz niedergeschlagen wird, nennt er Spermin. Schon die oberflächliche Untersuchung eines solchen Präparates zeigt, dass die Hauptmasse des Pöhl'schen Spermins nicht aus Spermin besteht, sondern aus fremden Beimengungen".

Fürbringer[1]) hat die von Brown-Séquard und Poehl angeblich mit *Spermin* erzielten Erfolge einer Nachprüfung unterzogen, indem er 18 Männer, zumal Greise, mit einem, das gesammte Spermin enthaltenden alkalischen thymolisirten Sperminauszug behandelte. Die Betreffenden waren sich des Zwecks der Injection nicht bewusst. Das Resultat war ein vollständiger Misserfolg; in keinem Falle wurde eine Steigerung des Geschlechtstriebes oder Geschlechtsvermögens festgestellt. Auch eine herz-

1) Pharm. Ztg. 1891, 484.

stärkende Wirkung, wie sie Poehl angiebt, vermochte Fürbringer so gut wie garnicht zu bestätigen.

Nach Brown-Séquard und Arsonval [1]) haben die Resultate keine Bedeutung, da Fürbringer durch gewisse Antiseptica das active Princip der Hodenflüssigkeit zerstört hatte. Die Verf. haben zahlreiche Versuche über den Einfluss der Antiseptica auf jenen Stoff angestellt; die Mehrzahl derselben brachten die Kraft des Hodensaftes zum Verschwinden, so u. a. Menthol, Sublimat, Thymol und Salicylsäure, deren zerstörender Einfluss selbst in geringen Dosen ein bedeutender ist. Anders verhielten sich Borsäure und β-Naphtol, welche abwechselnd in sehr geringen Dosen seit länger als einem halben Jahre in Anwendung gebracht wurden. Diese zwei Antiseptica beeinträchtigen allerdings ebenfalls die Kraft der Hodenflüssigkeit und es empfiehlt sich daher, um diesen Verlust zu compensiren, eine entsprechend grössere Menge der Flüssigkeit zu injiciren. Alle Aerzte, die sich der Hodenflüssigkeit ohne Zusatz eines Antisepticums bedient haben, fanden, dass die Wirkung derselben eine weit heftigere sei. Seit einiger Zeit begnügen sich die Verf. mit der Antisepsis, welche Glycerin und Kohlensäure hervorbringen. Es ist möglich, dass selbst unter diesen Bedingungen die Hodenflüssigkeit nicht alle diejenige Kraft besitzt, welche eine Anzahl Aerzte ihr zuerkannt haben, aber wenn eine Verminderung der Energie stattgefunden hat, so ist dieselbe gewiss unerheblich. Die Hodenflüssigkeit conservirt sich ohne ein anderes Antisepticum als Glycerin und Kohlensäure vollständig einen Monat hindurch bei einer Temperatur, welche unterhalb 25° C. liegt. Verf. empfehlen deshalb, alle anderen Antiseptica aus dem Spiele zu lassen, aber wir glauben hinzufügen zu müssen, dass es wichtig ist, die zur Anwendung gelangenden Gefässe und Instrumente zu sterilisiren. Was von der Hodenflüssigkeit gesagt ist, gilt in gleicher Weise für die übrigen organischen Flüssigkeiten, welche zu subcutanen Injectionen Verwendung finden sollen.

Anknüpfend an die Mittheilungen, welche seiner Zeit die chemischen Fabriken von Merck und Schering abgaben, dass ihre *Darstellung von Spermin* aus Thierhoden erfolglos geblieben seien, äussert sich Poehl [2]) wie folgt: Die Annahme, dass Spermin in Gegenwart von Phosphaten sich stets in der Form der charakteristischen Sperminphosphatkrystalle (Böttcher'sche, Leyden-Charcot'sche Krystalle) ausscheidet, ist vollkommen unbegründet, spielt aber in der Sperminfrage eine grosse Rolle. Aus dem Ausbleiben von Sperminphosphatkrystallen auf die Abwesenheit von Spermin zu schliessen, ist jedenfalls sehr wenig gerechtfertigt, da einerseits das Sperminphosphat durchaus nicht so schwer löslich in Wasser ist, und die Anwesenheit anderer Substanzen die Krystallisation des Sperminphosphats in unbekannter

1) durch Pharm. Ztg. 1891, 644.
2) Berl. klin. Wochenschr. 1891, 958 durch Pharm. Centralh. 1891, 731.

Weise beeinflusst. Die Bedingungen, unter welchen aus einer bestimmten Lösung Sperminphosphatkrystalle erhalten werden, muss man in manchen Fällen mit grossen Schwierigkeiten aufsuchen. Es genügt z. B. chemisch reine Sperminphosphatkrystalle zu lösen und mit Phosphorsäure zu versetzen, um nach dem Neutralisiren mit Soda die erwarteten Sperminkrystalle unter Umständen nicht zu erhalten. Die Erforschung der Krystallisationsbedingungen des Sperminphosphats ist aber bislang nicht weit gediehen. Für das Sperminphosphat als solches jedoch ist die Form der Böttcher-Charcot-Leyden'schen Krystalle in hohem Grade charakteristisch und Van Ermengem vergleicht höchst treffend diese Krystalle mit der Form der Diatomee Pleurosigma. Diese Krystalle künstlich zu erhalten ist mit sehr grossen Schwierigkeiten verbunden. Zum Beleg hierfür citirt Poehl Schreiner's Worte: „Die f-förmige Ausbildung der gewölbtflächigen Combination prismatischer mit pyramidalen Formen, welche Böttcher abgebildet hat, habe ich ebenfalls sehr schön beobachtet, aber nie an unkrystallisirter Substanz, sondern nur in eingetrocknetem Sperma". Obwohl es Poehl schon vielfach gelungen ist, diese Krystalle beim Umkrystallisiren in relativ grosser Menge zu erhalten, so waren doch seine Bemühungen, die diese Krystallbildung begünstigenden Momente festzustellen, wenig erfolgreich. Mit wie viel Recht unter solchen Umständen aus dem Ausbleiben der Sperminphosphatkrystalle der Schluss auf die Abwesenheit von Spermin in dem von ihm dargestellten salzsauren Spermin gezogen werden durfte, bedürfe keiner weiteren Erörterung. Die Behauptung, dass die Form des Golddoppelsalzes des Spermins für dasselbe charakteristisch wäre, ist deswegen nicht sehr begründet, da das Goldsalz je nach den Krystallisationsbedingungen in verschiedener Form ausfällt und das Goldsalz des Spermins anderen Goldsalzen ähnlich sieht. Nähere Angaben über die Eigenschaften der Base und einiger Salze behält sich Poehl vor; einstweilen möchte er nur anführen, dass bei Behandlung des Sperminphosphats mit concentrirter Essigsäure die Krystallform in bemerkenswerther Weise sich verändert. Die langgestreckten, dem Pleurosigma ähnlichen Krystalle gehen plötzlich in eigenthümlich geformte Rosetten über. Diese Erscheinung ist so charakteristisch, dass sie zur Identificirung des Sperminphosphats dienen kann. Zu medicinischen Zwecken hat Poehl das Spermin in Form des salzsauren Salzes in sterilisirter physiologischer Lösung in Vorschlag gebracht und zwar aus dem Grunde, weil das salzsaure Salz hygroskopisch ist und nichtsterilisirte Lösungen sich leicht zersetzen. Das von ihm zu medicinischen Zwecken dargestellte Spermin, welches in der Literatur zum Unterschiede von Spermin (Piperazin) der Berliner chemischen Fabrik auf Actien als Sperminum Poehl bezeichnet wird, will Verf., wie schon mehrfach betont, nicht als ein chemisch reines Präparat betrachtet wissen. Die das Spermin begleitenden Körper sind wie das Spermin selbst

für die Gesundheit unschädlich und gehören zu den normalen Bestandtheilen des Samens.

Wie bereits im Jahresber. 1890, 292 mitgetheilt wurde, konstatirte A. W. Hofmann die Identität der von der Schering'schen Fabrik anfangs als Spermin, später als Piperazidin in den Handel gebrachten Base mit dem von ihm schon vor Jahren als ein Reactionsproduct zwischen Ammoniak und Aethylenchlorid erhaltenen Diäthylendiamin, $C_4H_{10}N_2$, oder $C_2H_4\langle{NH \atop NH}\rangle C_2H_4$. Ferner konnte bereits berichtet werden, dass nach den Untersuchungen von Majert und Schmidt bezw. Ladenburg (s. Jahresber. 1890, 292) obiges Piperazidin, nunmehr nach Hofmann's Vorschlage Piperazin genannt, identisch sei mit dem Athylenimin Ladenburg's. Es stand also fest die Identität von Piperazin (Piperazidin), Diäthylendiamin und Aethylenimin, während die Identität der sogenannten Schreiner'schen Base, des Spermins, mit obigen Körpern vermuthet wurde. — Majert und Schmidt[1]) haben sich nun direct von Schreiner einige Centigramm des von ihm aus thierischen Organen hergestellten phosphorsauren und salzsauren Spermins besorgt und sind durch die Vergleichung desselben mit dem Piperazin zu dem Resultate gelangt, dass das Spermin nicht identisch mit dem Piperazin etc. ist. Die Jodwismuthverbindungen wie die Phosphate sind bezüglich ihrer Krystallform durchaus verschieden.

Poehl[2]) berichtet, dass das von ihm nach Schreiner's Angaben dargestellte Spermin nicht die Zusammensetzung C_2H_5N besitzt, sondern $C_5H_{13}N_2$ oder mit Rücksicht auf das Gesetz der paaren Atomzahlen $C_{10}H_{26}N_4$. Bewährt sich diese Angabe Poehl's, so kann natürlich von einer Identität bezw. Isomerie des Spermins mit dem Aethylenimin und dem Diäthylendiamin (Piperazin) nicht die Rede sein.

Im Anschluss an frühere Mittheilungen über das Piperazin oder Diäthylendiamin berichtet A. Ladenburg[3]) über einige Abkömmlinge desselben. *Nitrosopiperazin*, $C_4H_8N_2(NO)_2$, wird erhalten, wenn man eine, freie Salzsäure enthaltende Lösung des käuflichen Piperazinchlorhydrats mit Natriumnitrit versetzt und kurze Zeit erwärmt, wobei es sich krystallinisch ausscheidet. Es bildet schwach gelblich gefärbte, glänzende, bei 158° ohne Zersetzung schmelzende Blätter. — *Dimethylpiperazin*, $C_4H_8N_2(CH_3)_2$. Zur Darstellung dieser Verbindung wird eine wässerige Piperazinlösung mit einem Ueberschusse an methylschwefelsaurem Kalium mehrere Stunden am Rückflusskühler erwärmt bis zum Verschwinden der alkalischen und der Nitrosoreaction. Dann wird mit Natronlauge übersättigt, die freie Base abdestillirt und mit Salzsäure zur Krystallisation eingedampft. Das aus Alkohol umkrystallisirte Chlorhydrat bildet glänzende, ziemlich luftbeständige

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 241. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 359. 3) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 24, 2400.

Prismen. Die freie Base wird daraus durch Alkalien abgeschieden, ist leicht flüchtig und von durchdringendem, an Methylamin erinnerndem Geruch.

Auch A. Schmidt und G. Wichmann[1]) stellten eine Anzahl von Derivaten des Piperazins dar. — Durch Brombenzol wurde Piperazin bei 270° in *Diphenylpiperazin* verwandelt. — Parachlornitrobenzol gab mit Piperazin bei einem Ueberschuss des letzteren *p-Nitrophenylpiperazin,* bei einem Ueberschuss der ersteren *p-Dinitrophenylpiperazin. Diacetylpiperazin* $C_4H_8N_2(C_2H_3O)_2$ wird leicht erhalten durch zweistündiges Erhitzen von überschüssigem Essigsäureanhydrid mit bei 80° getrocknetem essigsauren Piperazin am Rückflusskühler. Es krystallisirt aus Benzol in derben, bei 138,5° schmelzenden Nadeln. — Von den sonstigen Piperazinabkömmlingen seien noch die Alkylderivate erwähnt, deren Darstellung durch Einwirkung der betreffenden Halogenalkyle zum Patent angemeldet ist. — *Dimethylpiperazin* $C_4H_8N_2(CH_3)_2$ ist flüssig und wird bei — 15° noch nicht fest. — Das *Diäthylpiperazin* $C_4H_8N_2(C_2H_5)_2$ ist ebenfalls flüssig und siedet bei 165°. Das salzsaure Diäthylpiperazin $C_4H_8N_2(C_2H_5)_2 . 2HCl$ krystallisirt aus Weingeist in feinen, weissen sehr hygroskopischen Nädelchen.

Piperazin (Diaethylendiamin, Piperazidin). Das von der chemischen Fabrik auf Actien vorm. E. Schering[2]) dargestellte Piperazin ist fest, schmilzt wasserfrei bei 104 bis 107° C. und siedet bei 145° C., ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und kann daher auch subcutane Verwendung finden. Aus Wasser krystallisirt dasselbe in glasglänzenden Tafeln. Aus der Luft zieht die Base begierig Wasser und Kohlensäure an und zerfliesst dabei. Die wässerige Lösung des Piperazins reagirt stark alkalisch, ohne jedoch im geringsten zu ätzen. Die wässerige Lösung ist fast geschmacklos. Das salzsaure Piperazin ist ebenfalls sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich. Das salzsaure Salz krystallisirt in langen, seidenglänzenden Spiessen. Von Permanganat wird die Base in der Kälte langsam — wahrscheinlich zu Glykokoll — oxydirt; wässerige Chromsäure lässt dagegen die Base unverändert, ebenso auf 110° erhitzte rauchende Schwefelsäure. — Zum Nachweis von Piperazin eignet sich am besten die Jodwismuthdoppelverbindung und die Benzoylverbindung. Auf Zusatz von Kaliumjodid-Wismuthjodidlösung zu der verdünnten Lösung des salzsauren Salzes erhält man einen aus mikroskopischen, charakteristisch gruppirten Nadeln bestehenden Niederschlag von granatrother Farbe. — Das Verfahren zur Darstellung des Piperazins, für welches die Schering'sche Fabrik ein Patent angemeldet hat, besteht darin, das Piperazin aus Dinitroso- oder Dinitro-, Trinitro-, Tetranitro-, Pentanitro-, Hexanitro-Diphenylperazin abzuscheiden. Ein Gewichtstheil desselben soll mit 2 bis 4 Gewichtstheilen 25 %ig. NaHO oder KaHO

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 24, 3237. 2) durch Apoth.-Ztg. 1891, 306.

destillirt werden. Das mit den Wasserdämpfen übergehende Piperazin wird mit HCl (es kann auch H_2SO_4 oder H_3PO_4 verwendet werden) neutralisirt, und die Lösung eingedampft. Statt der Alkalien sollen auch alkalische Erden verwendet werden können. Der Patentschrift ist ferner zu entnehmen, dass das Goldsalz in gelben, glänzenden Blättchen krystallisirt und dass Pikrinsäure in den Salzlösungen eine gelbe Fällung erzeugt. — Benzoylchlorid und Natronlauge erzeugen die Dibenzoylverbindung, die bei 191° schmilzt (nach A. Bischler[1]) bei 190°). Halogenalkyle erzeugen die entsprechenden Salze des Dialkylpiperazins. Das Jodhydrat des Dimethylpiperazins krystallisirt in langen Spiessen, ebenso das des Diäthylpiperazins, das Jodhydrat des Dipropylpiperazins dagegen in breiten Blättern.

Einige *Reactionen des Piperazins* theilte H. Eckenroth[2]) mit. Das Piperazin zieht begierig Kohlensäure an und bildet damit ein kohlensaures Salz, welches in zugeschmolzenen Röhrchen bei 162 bis 165° schmilzt. Mit Salzsäure bildet das Piperazin lange schräg zugespitzte Spiesse von salzsaurem Piperazin, welches sich ausserordentlich leicht in Wasser löst und aus der wässerigen Lösung durch Alkohol in Gestalt feiner verfilzter Nadeln gefällt wird. Platinchlorid fällt ein charakteristisches Platindoppelsalz in Gestalt vierseitiger Blättchen, während Jodwismuthkalium einen scharlachrothen, nach einiger Zeit ins Gelbliche spielenden krystallinischen Niederschlag in der wässerigen Lösung des Piperazins hervorruft. Auch mit Pikrinsäure und Goldlösung bildet es gut krystallisirte Doppelverbindungen. Das Piperazin bildet eine mässig starke Base; die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch. Mit Natronlauge schwach erwärmt, entwickelt sich Ammoniak, welches rothes Lackmuspapier stark bläut und Curcumapapier bräunt. — Nessler's Reagens erzeugt in der wässerigen Lösung des Piperazins einen starken weissen Niederschlag. Salpetersaures Quecksilberoxyd giebt ebenfalls einen weissen Niederschlag. Kupfervitriol erzeugt einen blauen, voluminösen Niederschlag, während salpetersaures Silber nicht gefällt wird. Cadmiumchlorid giebt einen weissen krystallinischen Niederschlag. Bromwasser wird von Piperazin energisch entfärbt; wässerige Jod-Jodkaliumlösung wird anfangs entfärbt, bei vermehrtem Zusatz entsteht ein gelblichbrauner Niederschlag. Kaliumpermanganat wird reducirt unter Ausscheidung brauner Flocken (Braunstein). Das Piperazin ist leicht löslich in Wasser, Aether, Alkohol und Chloroform; es lässt sich unzersetzt destilliren und siedet bei 145 bis 146°. Bei der Destillation tritt eine eigenthümliche und charakteristische Erscheinung auf, indem der plötzlich abgekühlte Dampf sich mit irisirenden Blättchen erfüllt.

Ueber *Wirkung und Anwendung des Piperazins* liegen folgende Mittheilungen[3]) vor. Die harnsäurelösenden Eigenschaften

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 716. 2) Pharm. Ztg. 1891, 692.
3) Pharm. Ztg. 1891, 668.

des Mittels haben bekanntlich zu seiner Verwendung in der harnsauren Diathese und deren Folgezuständen geführt, wozu insonderheit die Arbeiten von Ebstein und Sprague in Göttingen, Vogt und Bardet in Paris beigetragen haben. Interessant sind die Versuche, welche zur Demonstration der harnsäurelösenden Wirkung des Piperazins ausserhalb des Organismus angestellt worden sind und welche — Bluttemperatur vorausgesetzt — die Lösung der Harnsteine in 1 %ig. Piperazinlösung zur Evidenz zeigten. — Schon nach kurzer Zeit schmolzen bei diesen Versuchen die scharfkantigen Ränder ab und der Harnstein erhielt eine schlüpfrige Oberfläche. Ein compaktes Bruchstück eines anderen Harnsteins — aus Harnsäure, Kalkphosphat und einer unbestimmbaren organischen Substanz bestehend — wurde durch 1 %ig. Piperazinlösung bei Blutwärme bis auf ein lockeres Scelett, wahrscheinlich aus dem Schleim bestehend, gelöst. Das Gewicht eines Harnsteins, welches 0,7 g betrug und der nur aus harnsaurem Ammoniak bestand, wurde durch eintägige Behandlung mit 1 %ig. Piperazinlösung auf 0,37 g reducirt. Harngries, aus Harnsäure bestehend, löste sich in 1 %ig. Piperazinlösung bei Blutwärme mit der grössten Leichtigkeit; ebenso ist dies mit krystallisirter Harnsäure der Fall. — Da gleichzeitig das Piperazin in den benöthigten Dosen als völlig unschädlich bezeichnet wird, so hat sich seine Verwendung in der harnsauren Diathese in der That bereits ziemlich verbreitet. Zum innerlichen Gebrauch werden verdünnte Lösungen empfohlen, insbesondere die Lösung 1 : 500 in Sodawasser, wie sie unter gleichzeitiger Verbindung mit Phenokoll von der Grünen Apotheke in Berlin dargestellt wird. Wegen der Hygroskopicität des Piperazinum purum sowohl, als auch deshalb, weil es sich empfiehlt, dasselbe soviel wie möglich die Nieren passiren und durch diese zur Ausscheidung gelangen zu lassen, ist von der Verwendung des Piperazins in Form von Pulvern und Pillen abzurathen. Aeusserlich bewährte sich das Piperazin in Form sogenannter Priesnitz'scher Umschläge; 1 g desselben wurde in 80 g Wasser und 20 g Alkohol gelöst und diese wässerig-spirituöse Lösung wurde als Umschlag auf gichtisch geschwollene Glieder applicirt. Nach längerer Anwendung begannen die Anschwellungen zurückzugehen und manchmal zur Norm abzuschwellen. Auch zu subcutaner Anwendung in die Gichtknoten und somit zu directer Einwirkung auf die harnsauren Concremente dürfte das Piperazin sich sehr wohl eignen, da dasselbe ausserordentlich leicht löslich ist. Bei offenen gichtischen Wunden bewährten sich Umschläge mit 1 %ig. wässeriger Piperazinlösung recht gut. Die Wunden wurden reiner und neigten zur Heilung. Da Piperazin auf die Schleimhäute nicht ätzend wirkt, so ist es in 1 %ig., etwas angewärmter Lösung auch zur Ausspülung der Harnblase zu empfehlen. Wie die Erfahrung gezeigt hat, verdient die Anwendung des reinen Piperazins (Piperazinum purum) den Vorzug vor derjenigen der Piperazinsalze.

Das Piperazin unterliegt im Organismus nicht oder nur zum

Theil der Oxydation, wenigstens lässt sich dasselbe nach Einnehmen von 1 g-Dosen im Harn leicht nachweisen. Dabei zeigt sich, dass ein grosser Theil der Base schon nach wenig Stunden in den Harn übergeht; aber auch noch nach $1^1/_2$ Tagen lässt sich Piperazin im Harn nach einmaligem Einnehmen deutlich nachweisen. Zum *Nachweis des Piperazins im Harn* werden etwa 100 cc desselben mit einigen Tropfen concentrirter Natronlauge versetzt und kurze Zeit schwach erwärmt. Nach dem Erkalten filtrirt man von dem flockigen Niederschlag ab, macht das Filtrat mit einigen Tropfen Salzsäure entschieden — aber nicht zu stark — sauer und versetzt mit Jodkaliumwismuthjodidlösung. Es entsteht zunächst eine missfarbene amorphe Fällung, von dem im normalen Harn enthaltenen Nucleoalbumin herrührend; dieselbe enthält kein Piperazin. Man erwärmt kurze Zeit auf etwa 40 bis 50°, wodurch sich der Niederschlag zusammenballt, kühlt rasch ab und filtrirt. Beim energischen Reiben mit dem Glasstab krystallisirt die Wismuthverbindung allmälig heraus und fällt als feines granatrothes Pulver zu Boden. Unter dem Mikroskop lässt sich die aus so verdünnter Lösung abgeschiedene Wismuthverbindung leicht und sicher identificiren. Sie besteht aus charakteristischen constant auftretenden sternförmigen Krystallaggregaten. — Ist die Menge des Piperazins so gering, dass auf vorgenannte Weise dasselbe nicht mehr nachweisbar ist, so verfährt man wie folgt: Der Harn wird entschieden sauer gemacht und eingedampft. Der zähe braune Rückstand wird mit gepulvertem Aetznatron zerrieben; hierbei findet in Folge Zersetzung des Harnstoffs Ammoniakentwicklung statt. Der Brei wird mit etwa dem gleichen Gewicht Sand gemischt und im Kölbchen mit vorgelegtem Kühler flott destillirt, bis keine Wasserdämpfe mehr übergehen. Sarkosin, Kreatin und Xanthin werden hierbei zerstört; Piperazin geht unzersetzt in das Destillat über. Das stark nach Alkylaminen riechende Destillat wird kurz aufgekocht, um die grösste Menge des Ammoniaks auszutreiben, filtrirt, mit Salzsäure angesäuert und mit Jodkaliumjodwismuthlösung geprüft. — Auch lässt sich der Nachweis des Piperazins im Harn sehr bequem, wenn auch weniger in die Augen fallend, mit Benzoylchlorid und Natronlauge führen, wodurch das Piperazin und das Nucleoalbumin in die im Wasser unlöslichen Benzoylverbindungen übergeführt werden, während Harnstoff, Harnsäure und Xanthin in der Verdünnung des Harns nicht gefällt werden. Die durch Filtration von den Phosphaten getrennte Flüssigkeit wird mit einem Tropfen Benzoylchlorid versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Nach halbtägigem Stehen wird die schmutzig weisse Fällung auf ein Filter gebracht und letzteres mit kaltem absoluten Alkohol ausgezogen. Ungelöst bleibt hierbei die aus normalem Harn mit Benzoylchlorid erhaltene Verbindung des Nucleoalbumins. Den filtrirten alkoholischen Auszug bringt man durch Einkochen im Reagensglase auf ein kleines Volum. Ein Tropfen der Lösung, auf das Objectglas gebracht, zeigt nach dem Eintrocknen unter

dem Mikroskop die charakteristischen Krystalle des Benzoylpiperazins, d. h. durchsichtige rhombische Blättchen von grosser Regelmässigkeit, die oft parallel mit einander verwachsen, nie verzwillingt sind und deren Schmelzpunkt bei 191° liegt [1]).

In einer Abhandlung „*Spermin und Piperazin*" gab H. Thoms [2]) eine übersichtliche Zusammenstellung der bisher erschienenen Veröffentlichungen.

k. Cyanverbindungen.

Ueber den *Nachweis des Cyanwasserstoffs* s. Toxikologie.

Kaliumcyanid. Zur *Bereitung von Cyankalium* verfährt H. N. Warren [3]) wie folgt: Eine bestimmte Menge Schwefelkohlenstoff wird mit einer gleichen Menge Mineralöl gemischt und etwas Wasser hinzugefügt. Sodann wird Ammoniakgas eingeleitet, bis der ganze Schwefelkohlenstoff in Ammoniumsulfocarbonat übergeführt ist. Die concentrirte Lösung wird von dem verbleibenden Oel abgenommen, eine neue Menge Schwefelkohlenstoff hinzugefügt und der Process wiederholt. Die Lösung von Ammoniumsulfocarbonat wird nun gekocht, bis die letzten Spuren von Ammoniumsulfid entwichen sind, man versetzt die heisse Lösung mit Kaliumhydrat und vertreibt das Ammoniakgas, welches wieder verwendet werden kann. Die verbleibende Lösung von KCNS dampft man zur Trockne ab, bringt darauf in einen Kessel und glüht mit Bleiglätte; man erhält neben Schwefelblei Kaliumcyanat, welches durch Glühen mit Kohle in Cyankalium übergeführt wird.

Quecksilberoxycyanid $Hg_2O(CN)_2$ wird neuerdings von Boer [4]) als ein dem Sublimat überlegenes Antisepticum empfohlen und an ihm gerühmt, dass es Eiweiss nicht coagulirt, neutrale bezw. alkalische Lösungen giebt, weniger ätzend wirkt und die Instrumente nicht so stark wie Sublimat angreift.

Bittermandelwasser. E. Bosetti [5]) bespricht den Einfluss, welcher eine vorhergehende Maceration der unentölten, theilweise d. h. durch Pressen entölten und mit Petroläther völlig entölten bitteren Mandeln auf die grössere oder geringere Ausbeute an Cyanwasserstoff nach Laboratoriumsversuchen ausübt. Ein jedesmal rein gescheuertes Weissblechgefäss, welches innen in halber Höhe mit einem Kranz zum Einlegen eines Drahtsiebes versehen war, wurde mit 200 cc destillirtem Wasser beschickt und sodann die in allen Fällen gleichfein gepulverten Mandeln im Betrage von 60,0 bezw. in Mengen, welche 60,0 unentölten entsprachen, nach dem Anrühren mit Wasser auf das mit Filtrirpapier bedeckte Sieb gebracht. Der Verschluss wurde durch Schrauben mit Gummidichtung bewerkstelligt und das aufgelötete Ableitungsrohr mit einem Liebig'schen Kühler verbunden. Es wurden nun

1) durch Pharm. Centralh. 1891, 339. 2) Pharm. Centralh. 1891, 305. 3) Chemical News 1890, 252. 4) Med. chirurg. Rundsch. durch Pharm. Ztg. 1891, 241. 5) Ber. d. pharmac. Gesellsch. 1891, 52.

jedesmal zunächst 45 cc abdestillirt und in 15 cc Alkohol aufgefangen, dann mit gewechselter Vorlage wiederum 45 cc in 15 cc Alkohol und zuletzt nochmals 15 cc in 5 cc Alkohol. Die Zeitdauer vom Füllen des Apparates bis zum Eintritt der vollen Destillation betrug etwa 30 Minuten. Ein Parallelversuch wurde dann stets mit voraufgehender sechsstündiger Maceration unternommen.

Die folgende Zusammenstellung zeigt die gefundenen Werthe:

	Nicht entölte Mandeln		Ausgepresste, also theilweise entölte Mandeln.		Mit Petroleumäther völlig entölte Mandeln.	
	Sofort	Nach 6 Stunden	Sofort	Nach 6 Stunden	Sofort	Nach 6 Stunden
1. Destillat . . .	0,0772	0,0833	0,1105	0,1054	0,1020	0,0901
2. Destillat . . .	0,0246	0,0245	0,0175	0,0210	0,0245	0,0228
3. Destillat . . .	0,0053	0,0047	0,0047	0,0047	0,0053	0,0053

Die vorstehenden Werthe bezeichnen g HCN in den erwähnten 60, 60 und 20 cc Destillat; sie zeigen, dass die vorhergehende Maceration im Allgemeinen ohne Einfluss auf die Ausbeute an HCN ist, dass weiter entölte Mandeln zwar mehr an letzterer ergeben als unentölte, dass aber ein völliges Entölen mit Petroleumäther die Ausbeute nicht wesentlich erhöht. Bosetti hebt besonders die Möglichkeit hervor, dass der Versuch im grossen Maassstabe andere Ergebnisse, als die vorstehenden zeitigen könne, da ja die Hilfsmittel, über welche die moderne Grossindustrie verfüge, die obwaltenden Verhältnisse häufig genug so ändern, dass ein Vergleich mit dem Laboratoriumsversuch nicht angebracht erscheine.

Ueber die *Anwendung der Molisch'schen Reaction zum Nachweis von Rhodanwasserstoff* berichtete G. Colasanti [1]). Die von Molisch angegebenen beiden Reactionen auf Kohlehydrate (Zusatz von 1 bis 2 Tropfen alkoholischer [15- bis 20 %ig.] Lösung von α-Naphtol oder von Thymol und darauf von Schwefelsäure) zeichnen sich zwar von den sonst üblichen Zuckerreactionen durch grössere Schärfe aus, aber es wurde bereits von verschiedener Seite darauf aufmerksam gemacht, dass ausser den Kohlehydraten noch andere Substanzen gleiche oder ähnliche Färbungen liefern, so die Eiweisskörper und das Furfurol. Verfasser fand nun, dass, wenn man zu einer sehr verdünnten Rhodankaliumlösung einige Tropfen einer alkoholischen, 20 %ig. α-Naphtollösung zugiebt und sodann concentrirte Schwefelsäure unterschichtet, an der Berührungsstelle ein smaragdgrüner Ring entsteht. Beim Umschütteln nimmt die Mischung eine starke, dauernde, schön violette Färbung an. Diese Reaction ist charakteristisch für *Rhodanwasserstoff*. Es ist jedoch für das Gelingen

1) Gazz. chim. ital. 1890, XX, 299.

der Reaction nothwendig, mit sehr verdünnten Lösungen zu arbeiten, da andernfalls unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff Schwärzung der Flüssigkeit eintritt. Beim Abkühlen der Flüssigkeit scheiden sich zahlreiche, feine, nadelförmige, glänzende, weisse Krystalle ab, welche durch Behandeln mit Salpetersäure einen gelben Farbstoff (Martiusgelb) liefern. Setzt man die Oxydation mit Salpetersäure weiter fort, dampft zur Trockne, nimmt wieder mit Wasser auf und fügt Chlorbaryum hinzu, so wird durch das ausscheidende Baryumsulfat bewiesen, dass ein oder mehrere Schwefelsäurereste in die Verbindung eingetreten waren. Die fragliche Violettfärbung ruft keine charakteristischen Absorptionsstreifen hervor. Die Reaction lässt sich zum Nachweis des Rhodanwasserstoffes im Harn verwerthen, jedoch muss der Harn vorher mit destillirtem Wasser verdünnt werden. Mit Thymol liefert der Rhodanwasserstoff keine Farbenreaction.

1. Amidderivate der Kohlensäure.

Ueber das *Wesen der Alkaptonurie;* von M. Wolker und E. Baumann[1]). Bekanntlich bezeichnete Bödeker mit „Alkapton" (von Alkali und *κάπτειν*, begierig verschlucken) eine von ihm im Harn eines Diabetikers entdeckte Substanz, welche jenem Harn ein sehr bedeutendes Reductionsvermögen und die Eigenschaft, nach Zusatz von Alkalien unter Sauerstoffabsorption sich dunkelbraun bis schwarz zu färben, ertheilt hatte. Man war früher der Ansicht, dass die sogenannte Alkaptonurie als die bisweilen äusserst vermehrte Ausscheidung eines normalen Harnbestandtheiles anzusehen sei, und Salkowski und Leube waren der Meinung, dass das Alkapton Bödeker's identisch mit Brenzcatechin sei. Später hat Kirk aus dem Alkaptonharn eine krystallisirte Säure erhalten, deren Eigenschaften denen des Bödeker'schen Alkaptons und des Brenzcatechins sehr ähnlich waren und welche er mit dem Namen „Urrhodinsäure" belegte, während Marshall unter dem Namen „Glykosursäure" eine jener sehr ähnliche Säure aus dem Harn eines gesunden Mannes dargestellt und beschrieben hatte. Im Jahre 1889 von Kirk veröffentlichte weitere Untersuchungen der Urrhodinsäure ergaben, dass diese Säure ein Gemenge von zwei oder mehreren Körpern sei, und gelang es ihm, einen neuen Körper in farblosen Krystallen abzuscheiden, deren Zusammensetzung der empirischen Formel $C_9H_{10}O_5$ entsprach und von ihm „Uroleucinsäure" genannt wurde. Neuerdings gelang es nun den Verfassern, aus dem Alkaptonharn eine neue krystallisirte Säure abzuscheiden, welche der Uroleucinsäure in vielen Beziehungen ähnlich, jedenfalls aber mit ihr nicht identisch ist, dieselbe wurde „Homogentisinsäure" genannt, ihre Formel ist $C_8H_8O_4 + H_2O$. Weitere Versuche der Verfasser stellten fest, dass in dem von ihnen untersuchten Alkaptonharn die Homogen-

1) Zeitschr. für physiol. Chem. 1891, 228.

tisinsäure derjenige Körper war, welcher das abnorme Verhalten des Harns bedingte und weiter, dass das Tyrosin die Substanz war, aus welcher im Organismus des betreffenden Patienten die Homogentisinsäure gebildet wurde, dass aber diese Bildung nicht durch eine an sich unerklärbare, abnorme Function des Stoffwechsels in den Geweben bedingt, sondern als eine Wirkung einer besonderen Art von Mikroorganismen anzusehen sei. Leider haben die Versuche der Verfasser, den Sitz dieser Mikroorganismen festzustellen, zu keinem beweisenden Abschluss geführt. Aus den Mittheilungen der Verfasser geht weiter hervor, dass die Alkaptonurie nicht als Symptom einer besonderen Krankheit aufzufassen ist, ferner, dass offenbar der Alkaptonharn das ihm eigenthümliche Verhalten nicht einer bestimmten Substanz in jedem Falle verdankt, sondern bald die Homogentisinsäure, bald die Uroleucinsäure seine Eigenschaft bedingt, weshalb auch der von Bödeker eingeführte Name als ein sachgemässer zu erachten ist.

Mit der *Frage, ob jeder normale Harn stets und unter jeder Bedingung Eiweiss* enthalten müsse, haben sich in letzter Zeit Senator vom theoretischen Standpuncte aus, Posner und Leube vom experimentell chemischen Standpuncte aus beschäftigt. Während jener auf Grund seiner Untersuchungen dieselbe unbedingt bejahen zu müssen glaubt, findet Leube, dass der normale Harn zwar häufig Spuren von Albumin enthält, dass aber dasselbe keinen nothwendigen Bestandtheil des normalen Harns ausmacht. Auch H. Winternitz[1]) kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schluss, dass das Vorhandensein von Eiweiss nicht zum Begriffe des normalen Harns gehöre. Dagegen scheint allerdings das Vorkommen von Eiweiss, wenn auch nur in Spuren, eine keineswegs seltene Erscheinung zu sein. Dafür sprechen nicht allein die zahlreichen Versuche Posner's und Leube's, sondern auch ein Versuch des Verfassers, bei welchem derselbe wider Erwarten Eiweiss im normalen Harn fand. Das wird indess um so weniger Wunder nehmen, als nach den Angaben Senator's und anderer Autoren innerhalb physiologischer Grenzen Eiweissausscheidungen bis zu 0,4 % vorkommen können.

Recherche et dosage des principaux albuminoïdes dans l'urine; par B. Guillaume-Gentil[2]).

Zur *quantitativen Bestimmung der Harnsäure im menschlichen Urin* empfiehlt W. Camerer[3]) folgenden Weg innezuhalten: Der innerhalb 24 Stunden gelassene Harn wird in ein Gefäss gesammelt, in dem sich eine Aetznatronlösung von 0,4 bis 1,0 in 500 cc Wasser befindet, und, wenn nöthig, mit Wasser auf ein spec. Gewicht von 1,011 bis 1,010 gebracht. Von dieser Mischung werden 300 cc mit 50 cc Magnesiamixtur versetzt und sofort der Niederschlag durch ein Faltenfilter abfiltrirt. Von dem Filtrat werden 175 cc mit 0,5 gefälltem Calciumcarbonat und ungefähr

1) Zeitschr. f. physiol. Chemie 1891, 189. 2) Schweiz. Wochenschr. 1891, 246, 256, 266, 287, 299, 308. 3) durch Apoth.-Ztg. 1891, 96.

5 cc einer 3 %ig. Silbernitratlösung versetzt. Das Silbernitrat muss im Ueberschuss bleiben. Der Niederschlag wird auf einem Faltenfilter von der Flüssigkeit getrennt gut ausgewaschen und das getrocknete Filter mit Natronkalk im Verbrennungsrohre verbrannt. Aus dem NH_3 wird die Harnsäure berechnet. Da der Silberniederschlag ja auch Xanthinkörper etc. enthält, so wäre die gefundene Menge Harnsäure ein wenig zu hoch, wenn nach Camerer's Ansicht nicht der positive Fehler durch einen constanten negativen ungefähr ausgeglichen würde.

Ueber die *ammoniakalische Gährung der Harnsäure;* von F. und L. Sestini[1]). Die Harnsäure gehört zu den gegen die natürlichen Agentien widerstandsfähigsten Zersetzungsproducten der Proteïnsubstanzen. Ein Beweis dafür ist, dass man sie in beträchtlicher Menge im Guano findet, in welchem sie durch Jahrhunderte den Einwirkungen der Atmosphärilien getrotzt hat. Suspendirt man Harnsäure in reinem Wasser und setzt sie dem freien Zutritt der Luft aus, so bleibt sie monatelang unverändert. Der Zusatz einer minimalen Menge faulenden Harns genügt, um eine schnelle und vollständige Zersetzung der Harnsäure hervorzubringen. Diese Zersetzung wird, den Versuchen der Verfasser zufolge, durch den im faulenden Harne enthaltenen *Bacillus ureae* sowie den *Bacillus fluorescens* bewirkt. Je nach den Versuchsbedingungen findet entweder ein einfacher Zerfall des Harnsäuremoleküls in Ammoniumbicarbonat und Kohlensäureanhydrid statt: $C_5H_4N_4O_3 + 8H_2O + 3O = 4(NH_4HCO_3) + CO_2$, oder es machte sich die Bildung von Harnstoff bemerklich. Da nun Harnsäure durch Oxydation in Alloxan und Harnstoff übergeführt werden kann: $C_5H_4N_4O_3 + H_2O + O = C_4H_2N_2O_4 + CO(NH_2)_2$, so könnte in diesem Falle die Zersetzung der Harnsäure durch diese zweite Gleichung zu interpretiren sein. Indessen ist es den Verfassern bisher nicht gelungen, Alloxan aus der unvollständig vergohrenen Flüssigkeit zu isoliren.

Eine *schnelle Methode zur Bestimmung des Harnstoffs* gab E. H. Bartley[2]) an. Man mischt eine 20 %ige Lösung von Kaliumbromid mit einer solchen von Natriumhypochlorit im Verhältniss 1 : 3, wobei sich Natriumhypobromit und Kaliumchlorid bilden. Der zur Benutzung empfohlene Apparat besteht aus zwei Theilen, erstens aus einer in Cubikcentimetern graduirten Pipette und zweitens aus einer graduirten, ungefähr 1 cm weiten und 30 cm langen, an einem Ende geschlossenen Röhre. Die Graduirung geschieht, indem man eine Normallösung von Harnstoff bereitet, die 10 grains auf die Unze enthält. 10 cc von dieser Lösung entwickeln 8,2 cc N. Dies ist die ungefähre Stärke normalen Urins. Jede 8,2 cc der neuen Röhre theilt man nun in 10 Hauptheilstriche und jeden dieser Zwischenräume wieder in 4 kleinere. Aehnlich vermag man sich auch die Eintheilung

---

1) Gazz. chimic. 1890, 133. 2) Journ. of the Amer. Chem. Societ. 1890, 283.

nach dem Decimalsystem einzurichten. Die längere Röhre, der Ureometer, wird in die linke Hand genommen und dann von der 20 %ig. Bromkaliumlösung bis zum 5. Theilstrich, hierauf von der Hypochloritlösung bis zum 18. oder 20. eingefüllt und darauf bis zum 25. Theilstrich mit Wasser versetzt. Mit der kleineren Pipette giesst man nun 1 cc des zu prüfenden Urins an der Seite der Röhre herab, so dass er sich mit dem auf der schwereren Lösung schwimmenden Urin mischt. Dann schliesst man das offene Ende des Ureometers mit dem Daumen und schüttelt tüchtig um. Hat das Aufbrausen aufgehört, was gewöhnlich nach 2 bis 3 Minuten geschieht, kehrt man die Röhre um und liest das Gasvolum ab. Hieranf entfernt man den Daumen unter Wasser, taucht das Instrument so tief in dasselbe ein, dass die Aussen- und Innenflüssigkeit gleichsteht und liest dann das Gasvolum von Neuem. Die Differenz zwischen den beiden Ablesungen giebt den entwickelten Stickstoff an.

Zur *maassanalytischen Bestimmung der Chloride im Harn* versetzt A. Corvi [1]) 10 cc des Harns mit einigen Tropfen Salpetersäure und fügt 50 cc $^{1}/_{10}$-Normalsilberlösung hinzu; hierauf wird das Volumen der Mischung bestimmt, dieselbe filtrirt und in einem abgemessenen Theile des Filtrats, nach Zusatz von einem Tropfen Ferrisulfat und $^{1}/_{10}$-Normalferrocyankaliumlösung, bis zur bleibenden Blaufärbung zurücktitrirt. Die Blaufärbung beginnt, wenn alles Silber ausgefällt und ein Ueberschuss von Ferrocyankaliumlösung vorhanden ist.

Ueber *Vorkommen und Nachweis des Hämatoporphyrins im Harn;* von E. Salkowski [2]). In allerneuester Zeit scheint die „Hämatoporphyrinurie" häufiger aufzutreten und gewinnt die Annahme, dass sie in ursächlichem Zusammenhange mit dem Sulfonalgebrauche stehe, immer mehr an Wahrscheinlichkeit. Bei der nahen Beziehung des Hämatoporphyrins zum Blutfarbstoff erscheint die Befürchtung gerechtfertigt, dass die Ausscheidung erheblicher Quantitäten von Hämatoporphyrin für den Organismus unzuträglich, jedenfalls nicht gleichgültig sein möchten denn offenbar bedeutet eine solche Ausscheidung einen Verlust des Organismus an Blutfarbstoff, und es geht auch aus den bisherigen Beobachtungen hervor, dass die Hämatoporphyrinurie für das davon betroffene Individuum eine sehr ernstliche Erscheinung ist und nicht selten einen tödtlichen Ausgang hat. Was den Nachweis des Hämatoporphyrins im Harn anbetrifft, so empfiehlt Verfasser 30 cc des fraglichen Harns mit alkalischer Chlorbaryumlösung (gleiche Volumen kalt gesättigter Barythydrat- und Chlorbaryumlösung 1 : 10) vollständig auszufällen, den Niederschlag einige Male mit Wasser, dann einmal mit Alkohol absol. zu waschen und den Alkohol möglichst abtropfen zu lassen, hierauf den Niederschlag noch feucht in einer kleinen Reibschale mit 6

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1891, 107. 2) Zeitschr. f. physiol. Chem. 1891, 286.

bis 8 Tropfen Salzsäure und so viel Alkohol zu verreiben, dass ein dünner Brei entsteht, darauf nach einigem Stehen oder gelindem Erwärmen im Wasserbade durch ein trockenes Filter zu filtriren, schliesslich mit Alkohol so lange nachzuwaschen, bis der Auszug 8 bis 10 cc beträgt. Bei Gegenwart von Hämatoporphyrin im Harn ist der Alkoholauszug roth gefärbt und zeigt die beiden charakteristischen Absorptionsstreifen des Hämatoporphyrins in saurer Lösung. Wird die Lösung ammoniakalisch gemacht, so nimmt sie einen gelblichen Farbenton an und zeigt nunmehr die 4 Absorptionsstreifen dieses Körpers in alkalischer Lösung. Eine Verwechselung mit anderen Farbstoffen scheint bei diesem Verfahren gänzlich ausgeschlossen. (S. auch folg. Seite.)

Zum *qualitativen Nachweis von Jodsalzen im Harn* werden nach Ad. F. Jolles [1]) 10 cc Harn mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure versetzt und mittelst einer Pipette 2 bis 3 Tropfen eines schwachen Chlorwassers in der Weise zugefügt, dass sie an der Glaswand herablaufen. Bei Anwesenheit selbst sehr geringer Jodmengen entsteht an der Ueberschichtungstelle ein braungelber Ring, der auf Zusatz von Stärkelösung intensiv blau wird. Ein Indicangehalt des Harnes wirkt hierbei nicht störend, da der Jodring eine viel stärkere Färbung wie der Indicanring besitzt, und weil der Jodring sich stets über dem Indicanring getrennt von diesem ansetzt. Bei Anwendung eines Chlorüberschusses wird Jodtrichlorid gebildet werden, das mit Stärke bekanntlich keine blaue Jodstärke bildet, dagegen wird ein braungelber Ring erscheinen; durch entsprechende Verdünnung der Chlorlösung kann man in solchem Falle sehr leicht mit Stärke das Jod nachweisen. Die Reactionsgrenze dieser Methode fand Verfasser für Harn bei 1/500 %. — Die *quantitative Bestimmung des Jods* wird bewerkstelligt durch Fällen mit Silbernitrat und Ermittelung des Jodsilbers nach indirecter Methode. Zur Ausführung des Versuches werden 50 cc Harn eingedampft, verkohlt und die Kohle mit heissem Wasser ausgelaugt, das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert und mit Silberlösung versetzt. Da das Jodsilber vor dem Chlorsilber ausfällt, so ist es nicht nothwendig, Chloride des Harns vollständig zu fällen. Der aus AgJ und AgCl bestehende Niederschlag wird gesammelt, mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen, schliesslich bis zum Schmelzen erhitzt und gewogen. Ein abgewogener Theil des Gemenges wird in einem Porzellanschiffchen einige Zeit im Chlorstrome erhitzt und aus dem Gewichtsverlust der Gehalt des Gemenges an Jodsilber berechnet, da die Gewichtsdifferenz den Atomgewichtsdifferenzen proportional ist. Nach den mitgetheilten Beleganalysen giebt das Verfahren recht befriedigende Resultate; pathologische Bestandtheile des Harnes haben auf die Methode keinen Einfluss.

Ueber die *Ausscheidung der Kalksalze im Urin mit beson-*

1) Zeitschr. f. anal. Chemie 1891, 288.

derer Berücksichtigung ihrer Beziehung zu Ruhe und Bewegung; von G. Hoppe-Seyler[1]).

Methylmerkaptan im menschlichen Harn nach Genuss von Spargel; von M. Nencki[2]). Verf. untersuchte den Harn von Personen, welche zu Mittag nur eine grosse Portion Spargel verzehrten, und gelangte zu dem Ergebniss, dass das Methylmerkaptan als Ursache des charakteristischen Geruches des Spargelharns zu betrachten ist. Mittels der von Nencki und Sieber angegebenen Methode können auch die kleinsten Mengen dieses Gases nachgewiesen werden. Der mittels 3 %iger Quecksilbercyankaliumlösung erhaltene Niederschlag wird mit wenig Salzsäure gut ausgewaschen, der Destillation unterworfen und die sich bildenden Dämpfe in eine frisch bereitete 3 %ige Bleizuckerlösung geleitet. Wenn die Flüssigkeit zu sieden beginnt, bildet das Methylmerkaptan an der Stelle, wo das Röhrchen in die Bleizuckerlösung eintaucht, einen hellgelben krystallinischen Anflug und wird durch den charakteristischen Geruch erkennbar.

Ueber das *Verhalten der Harne nach Sulfonalintoxication;* von Ad. F. Jolles[3]). Auf Grund seiner Untersuchungen gelangte Verf. zu folgenden Ergebnissen: 1. Die eigenthümliche rothbraune Farbe der Harne nach Sulfonalintoxication rührt von dem Gehalt an Hämatoporphyrin her. 2. Zum Nachweise des Hämatoporphyrins im Harn eignet sich sehr wohl das spectroskopische Verhalten in salzsaurer und ammoniakalischer Lösung. 3. Eine brauchbare klinische Probe ist auch das Salkowski'sche Verfahren, welches auf der Fällbarkeit des Farbstoffes durch alkalische Baryumchloridlösung beruht, wobei die durch Behandeln der Niederschläge mit salzsäurehaltigem Alkohol erhaltenen Lösungen durch die Prägnanz der Absorptionserscheinungen ausgezeichnet sind. 4. Ob das im Blut circulirende Hämatoporphyrin selbst deletär wirkt, ist noch eine offene Frage. 5. Nach Sulfonalintoxication sind im Harne deutliche Spuren von Albumin sowie renale Elemente zu constatiren. 6. Nach Sulfonalintoxication sind im Harne geringe Mengen unveränderten Sulfonals nachzuweisen. 7. Der grösste Theil des Sulfonals verlässt den Organismus in Form von löslichen ungepaarten Schwefelsäuren. — Hieraus geht hervor, dass man mit Sulfonalgaben sofort aussetzen muss, sobald eine auf Hämatoporphyrin deutende Färbung im Harne wahrgenommen wird. (S. auch S. 344.)

Der *Einhorn'sche Gährungssaccharometer* besteht bekanntlich aus einem zweischenkligen Glasrohr, in welchem der zu prüfende Harn mit etwas Hefe zusammengebracht wird, so dass die aus dem Zucker sich entwickelnde Kohlensäure im geschlossenen Schenkel aufsteigt und daselbst unter geeigneten Bedingungen gemessen werden kann. In dieser Form wurde der Gährungs-

1) Zeitschr. f. phys. Chemie 1891, 161; s. a. Repert. d. Pharm. 1891, 60.
2) durch Pharm. Centralh. 1891, 421. 3) Pharm. Post 1891, 24, 1123.

saccharometer im Jahre 1887 von Einhorn empfohlen; derselbe [1]) stellt nun die Erfahrungen zusammen, welche mit dem Apparate gemacht worden sind. Danach haben sich für den Gebrauch des Apparates ausgesprochen: Peltesohn, Kramer, Sokolow, Fischl und Litten, gegen denselben K. Geissler, Lewin und Guttmann. Die Einwände des Letzteren widerlegt E. theilweise durch zahlreiche Versuchsreihen, und kommt auf Grund derselben zu dem Schlusse, dass man bei 1 % Zucker und darüber bereits nach Ablauf der ersten halben Stunde nach Anstellung der Probe den Zucker qualitativ mit Sicherheit nachweisen kann; bei ganz kleinen Zuckermengen bis 1/10 % ist man im Stande, eine Stunde nach Anstellung der Probe den Zucker zu erkennen; hier ist es aber unumgänglich nöthig, eine Controllprobe mit normalem Harn anzustellen. Bereits bei 1/10 % Zucker macht sich stets eine Stunde nach Anstellung der Probe ein Unterschied bemerkbar zwischen der Grösse der Schaumbläschen in diesem und im normalen Harn. Es ist somit, um kleine Mengen Zucker zu erkennen, nicht nöthig, bis zum folgenden Tage zu warten, sondern man kann bereits eine Stunde nach Anstellung der Probe bei genauer Betrachtung des fraglichen und normalen Urins entscheiden, ob Zucker vorhanden ist oder nicht. Behufs quantitativen Nachweises ist es nöthig, eine Frist von 24 Stunden, sowie bestimmte Temperaturen innezuhalten.

Einen *Apparat zur quantitativen Ermittelung des Zuckergehaltes diabetischen Harns*, welcher, obwohl auf der Gährungsprobe basirend, mit dem Einhorn'schen Saccharimeter nichts gemein hat, giebt J. Schütz [2]) an. Die Methode basirt auf der Thatsache, dass ein Gefäss mit Harn, welches in Wasser schwimmt, nach erfolgter Vergährung des Zuckergehaltes um so viel weiter aus aus dem Wasser hervorragt, als dem Gewichte des vergohrenen Zuckers an verdrängtem Wasservolumen entspricht. Zur Anstellung des Versuches dient eine dünnwandige Flasche mit langem, graduirtem Halse und einer Marke bei 100 cc. Die Scalaeintheilung am Halse gestattet das Ablesen des specifischen Gewichts auf der einen Seite, während auf der anderen nach erfolgter Vergährung der Zuckergehalt bis zu 8 % und zwar in Viertelprocenten ohne Weiteres abgelesen werden kann. Genannte Methode macht daher die Anwendung von Gewichten und Reagentien völlig entbehrlich und ermöglicht trotzdem die Gewinnung quantitativer, auf Viertelprocente genauer Analysenresultate.

Ueber den *polarimetrischen Nachweis von Traubenzucker im normalen Harn* berichtete Neumann-Wender [3]). Angeregt durch die Angaben von Luther und anderen Forschern, nach welchen der normale Harn stets Traubenzucker enthalten soll, hat Verfasser versucht, den Zuckergehalt des Harns mit einem sehr empfindlichen Polarisationsapparat direct zu bestimmen. Bei

1) Deutsch. med. Wochenschr. 1891, 463. 2) Münch. med. Wochenschr. 1891, No. 39. 3) Pharm. Post 1891, 24, 297.

den Versuchen wurde ein Halbschattenapparat von Schmidt und Haensch benutzt; trotz aller angewandten Vorsichtsmaassregeln ist es dem Verfasser niemals gelungen, bei normalen Harnen eine Rechtsdrehung zu beobachten, die ausserhalb der Beobachtungsfehler gelegen hätte. Von den Ursachen, die auf eine etwa vorhandene Drehung von Einfluss sein können, kommen in Betracht: 1. die zum Entfärben oder Klären nothwendigen Substanzen: Bleiacetat und Thierkohle; die in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben indes, dass weder Bleiacetat noch Thierkohle aus sehr verdünnten Traubenzuckerlösungen den Zucker zurückhalten oder höchstens in Mengen, die sich der Beobachtung entziehen; 2. können die im normalen Harne vorhandenen inactiven Substanzen einen Einfluss auf die Drehung ausüben (Harnstoff, Ammonsalze, Phosphate). Eine eingehende Prüfung dieser Frage hatte das Ergebniss, dass der Einfluss der inactiven Harnbestandtheile auf die Drehung des Traubenzuckers nur für diabetische Harne gültig ist. Bei sehr verdünnten Zuckerlösungen bewirken weder Harnstoff noch die anderen Bestandtheile des normalen Harns irgendeinen Einfluss auf die Rotation; 3. kann im Harn eine linksdrehende Substanz vorhanden sein, die der Rechtsdrehung dss Traubenzuckers entgegenwirkt. Verfasser kann die Beobachtung anderer Forscher, dass normale Harne links drehen, nicht bestätigen; er hält es für möglich, dass Spuren von Eiweiss eine solche Linksdrehung veranlassen können, andererseits kann auch das thierische Gummi die Ursache hierzu sein; da dieser Körper auf sein Drehungsvermögen nicht untersucht ist, so behält Verfasser sich Mittheilungen über diesen Punct vor. Verfasser hält den Beweis, dass normaler Harn Traubenzucker enthält, so lange nicht für erbracht, bis der Grund aufgeklärt ist, weshalb man den Zucker auf polarimetrischem Wege nicht direct nachweisen kann.

Ueber die *pilztödtende Wirkung des Harns;* von E. Richter[1]. Derselbe hat gefunden, dass thatsächlich frischer Harn in ziemlich energischer Weise Milzbrand- und Cholerabacillen, weniger sicher Typhusbacillen zu vernichten vermag. In fast allen Fällen war eine Entwicklungsverzögerung durch den Harn festzustellen. Die bezügliche Wirkung des Harns wird in erster Linie den sauren Phosphaten desselben zuzuschreiben sein, da Monokaliumphosphatlösungen, welche soweit verdünnt waren, dass ihr Gehalt ungefähr demjenigen des Harnes gleichkam, eine ähnliche Wirkung ausübten, während durch Alkalien vorsichtig neutralisirter Harn kaum noch pilztödtend wirkte. Dass aber neben den sauren Phosphaten noch andere pilztödtende Substanzen im Harn vorhanden sind (bezw. vielleicht auch beim Kochen entstehen), geht daraus hervor, dass der auf sein halbes Volum eingedampfte Harn kräftig pilztödtend wirkt. In einem so behandelten Harn sind keine sauren Phosphate mehr vorhanden, denn schon durch einstündiges Kochen

1) Apoth.-Ztg. 1891, 86.

gehen die sauren Phosphate in neutrale Ammoniumkaliumphosphate über, voraussichtlich mit Inanspruchnahme von Harnstoff unter Ammoniumcarbonatbildung. Der Kohlensäuregehalt des Harns scheint jedoch an der pilztödtenden Wirkung desselben nicht betheiligt zu sein. — Ob vielleicht auch concentrirte neutrale Phosphate oder andere Bestandtheile des Harns an der bezüglichen Wirkung theilnehmen, hat Verf. nicht untersucht.

Kaliumpermanganat als ein Reagens bei der Harnuntersuchung. Humphries [1]) fand nach Prüfung der Einwirkung der bekannten normalen organischen und anorganischen Bestandtheile des Harnes auf Permanganat, dass ein Phenol derjenige Bestandtheil im Harn sein müsse, welcher die Reduction des Permanganats in der Hauptsache bewirke. Die Menge dieses Phenols im normalen Harn entspricht 1—2 g Permanganat auf die in 24 Stunden gelassene Menge Harn; die grösste Menge der reducirenden Substanz enthält der Morgenharn, dann der 4—5 Stunden nach der Mahlzeit und bei warmem Wetter gelassene Harn. Die reducirende Substanz im Harn ist vermehrt bei Fieber; Verf. gedenkt das Permanganat diagnostisch verwerthen zu können.

m. Kohlehydrate.

Ueber die *Einwirkung von Salpetersäure auf Pflanzenfasern*; von C. F. Cross und E. J. Bevan [2]). Die Untersuchungen beziehen sich auf die Einwirkung der Säure in sehr verdünnter Form (4 bis 7 %) auf die typische Lignocellulose, die Jutefaser und ergaben folgende Resultate: 1. die gelben Producte, welche entstehen, sind stark saure Verbindungen, in denen das Verhältniss des Stickstoffs zum Kohlenstoff ein sehr niedriger ist. So hat eines dieser Producte die empirische Zusammensetzung $C_{25}H_{39}NO_{25}$, das Calciumsalz $C_{25}H_{31}NO_{25}Ca_4$; 2. die Jutefaser wird durch die Einwirkung der verdünnten Säure bei 50 bis 60° vollständig gespalten in Cellulose (unlöslich) und lösliche Abkömmlinge des nicht celluloseartigen Bestandtheils; ferner entstehen Oxalsäure und gasförmige Producte; 3. die Cellulosen sind verhältnissmässig widerstandsfähig gegen die Einwirkung der Salpetersäure in verdünnter Form; durch concentrirtere Säure jedoch werden sie angegriffen und in das als Oxycellulose bekannte Derivat übergeführt; 4. Nitrate der Jutesubstanz bilden sich unter ähnlichen Bedingungen wie die, bei denen Baumwollcellulose nitrirt wird. Bezeichnet man die Jutefasersubstanz durch die Formel $C_{12}H_{18}O_9$, so ist das höchste Nitrat, welches sie liefert, das Tetranitrat $C_{12}H_{14}O_5(NO_3)_4$.

Was ist Holzsubstanz? von A. Ihl [3]). Zur Erklärung der chemischen Processe, welche bei der Darstellung von reinem Zell-

1) Therap. Gaz. durch Pharm. Centralh. 1891, 682. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 24, 1772. 3) Chem. Ztg. 1891, 201.

stoff aus Holz und anderen Pflanzentheilen mittels des Natron- und des Sulfitverfahrens vor sich gehen, muss man die Bestandtheile der Holzsubstanz kennen. Das Holz besteht aus etwa gleichen Theilen Cellulose und Lignin. Was Lignin ist, lässt sich zur Zeit noch nicht genau beantworten. — Die besten Reagentien auf Holzsubstanz sind bekanntlich Anilinsulfat, Phloroglucin und eine alkoholische Pyrrollösung. Nun hat aber Ihl gelegentlich seiner Arbeiten über die Farbenreactionen ätherischer Oele gefunden, dass einige derselben, und namentlich das Zimtöl, dieselben Reactionen geben wie Lignin. Er nimmt deshalb an, dass Zimtaldehyd (Hauptbestandtheil des Zimtöles) ein Bestandtheil der Holzsubstanz ist, wofür auch der Umstand spricht, dass der Harn der Pflanzenfresser in grösserer Menge Hippursäure enthält. So findet man z. B. bei der Fütterung mit Hafer- und Weizenstroh im Ochsenharn 2,1 bis 2,7 % Hippursäure. Der Zimtaldehyd der incrustierenden Substanz wird durch Oxydation im Organismus zunächst in Zimtsäure und dann diese in Hippursäure verwandelt. Ausser Zimtaldehyd dürften in der Holzsubstanz noch andere Derivate des Allylbenzols in geringer Menge vorhanden sein, wie Eugenol, Safrol und Anethol, welche zu Zimtaldehyd in naher Beziehung stehen und ähnliche Farbenreactionen zeigen wie Lignin. Die aromatischen Verbindungen der Holzsubstanz sind alle Derivate desselben Kohlenwasserstoffs, des Allylbenzols, $C_6H_5.CH_3$ oder $C_6H_5-CH=CH-CH_3$. — Hinsichtlich der Form, in welcher diese aromatischen Verbindungen im Lignin vorhanden sind, nimmt Ihl an, dass dieselben gebunden sind an Terpene, Harze, Kampferarten und Gummi und vielleicht auch an Cellulose. Er reiht Lignin nach seiner materiellen Zusammensetzung in die Klasse der sogenannten Gummiharze ein, nur dass die Harze im Lignin sehr zurücktreten, während die gummiartigen Bestandtheile vorherrschen. Diese Verbindungen werden durch Kochen mit Alkalien, Säuren, besonders unter Anwendung eines starken Druckes, in ihre Componenten zersetzt. Kocht man also Holz unter starkem Druck mit Natronlauge, so wird Lignin, wie angegeben, zerlegt, die gummiartigen Körper lösen sich unter theilweiser Veränderung auf, ebenso die Harze und Phenole. Die flüchtigen Verbindungen, wie Terpene u. s. w., entweichen. Die Aldehyde polymerisiren sich, ihrem bekannten Verhalten gemäss, zu Körpern, die sich entweder in der Lauge lösen oder, falls sie flüchtig sind, entweichen. Coniferin wird gespalten, und beide Componenten gehen in Lösung. Beim Sulfitverfahren wirkt zuerst die freie schweflige Säure spaltend auf Lignin ein. Die frei gewordenen Gummisäuren zersetzen bei etwas höherem Drucke den schwefligsauren Kalk zu gummisaurem Kalk, welcher in Lösung bleibt, und entweichende freie schweflige Säure. Die Terpene, Aldehyde und andere flüchtige aromatische Verbindungen der Holzsubstanz werden grösstentheils entweichen, während die nicht flüchtigen Verbindungen, wie die Harze, zum Theil als harzsaurer Kalk zurückbleiben. Hierdurch ist nach Ihl's Meinung das Sulfitverfahren in der Hauptsache erklärt.

Ueber einen *Schädling der Holzcellulose;* von R. v. Höhnel[1]). Der Verfasser beobachtete an einer gebleichten, in einem hermetisch verschlossenen Glase aufbewahrten Sulfitcellulose nach wenigen Monaten diffuse schwarze Flecken, welche mit jenen auf alten Papieren auftretenden die grösste Aehnlichkeit hatten. — Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dass die Flecken durch den Cellulosepilz: Stachybotrys lobulata Berk., den Hauptzerstörer alter Papiere hervorgebracht waren. Dieser Pilz ist wahrscheinlich die Conidienform eines Ascomyceten und zwar eines Chaetomium. Die Pilzfäden sind schwärzlich, Sporenträger unverzweigt, einzelreihig, gegliedert, aus 4—6 Zellen bestehend, an der Spitze 3—5 elliptische Zellen in Köpfchenform tragend, auf welchen die Sporen einzeln sitzen. Sporen rundlich bis länglich, meist eiförmig, schwarz undurchsichtig oder schwach durchscheinend, mässig derbwandig, grobwarzig, meist mit 2 grossen Oeltropfen als Inhalt, 9—13 Mik. lang und 7—9 Mik. breit.

Als Lösungsmittel für Cellulose geben Cross und Bevan[2]) eine Flüssigkeit an, welche aus Zinkchlorid, gelöst in dem doppelten Gewicht Eisessig, besteht.

Collodium. Auch bei genauester Befolgung der Vorschriften des Pharm. Germ. II. und des Deutschen Arzneibuches (III) hat Weiss[3]) niemals eine ohne Weiteres in der vorgeschriebenen Menge Aether und Spiritus lösliche und tadellose Collodwolle erhalten können. Ein besseres Ergebniss erzielt man, wenn man sich das durch die dabei auftretenden Dämpfe recht lästige Abtropfen der überschüssigen Säure ganz schenkt und ausserdem die Wirkungsdauer auf 18 Stunden herabsetzt. Das im Hirsch-Schneider'schen Commentar empfohlene Verfahren, nach 12stündiger Einwirkung von Zeit zu Zeit auf Löslichkeit zu prüfen bis zu dem Puncte der grössten Löslichkeit, führt wohl zum Ziele, ist aber umständlich. Weiss theilt nun einen Kunstgriff mit, mittels dessen man stets ein brauchbares Product erzielt; erweist sich nämlich die ausgewaschene Collodwolle als löslich bezw. ist dieselbe, wie in solchem Falle anzunehmen, übernitrirt, so macerire man dieselbe mit officineller Ammoniakflüssigkeit während 24 Stunden, drücke aus und wiederhole diese Procedur mit neuem Salmiakgeist nochmals 24 Stunden, wasche dann aus, bis die Collodwolle nicht mehr nach Ammoniak riecht, trockene und löse in der Mischung von Alkohol und Aether; die Lösung erfolgt sofort und es tritt nach mehrtägigem Stehen nur ein unbedeutender Bodensatz auf.

Die Geddagummen bestehen nach C. O. Sullivan[4]) aus dem Calcium-, Magnesium- und Kaliumsalz von Gummisäuren, von denen das Calciumsalz vorherrscht, und mehr oder weniger stickstoffhaltiger Substanz, welche wahrscheinlich mit einer wahren

1) Central-Organ f. Waarenkunde u. Technologie 1891, 217.
2) The Pharm. Journ. and Transact. 1891, 760. 3) Ph. Ztg. 1891, 36, 113. 4) Chem. Ztg. 1891, 1737.

Gummisäure verbunden ist. Die Gummen geben mit Wasser leicht eine gelbe oder röthliche sirupöse Lösung, welch neutral reagirt und rechtsdrehend ist. Es liessen sich verschiedene, zu einander in naher Beziehung stehende Gummisäuren isoliren. Bei der Behandlung mit sehr verdünnter Schwefelsäure werden letztere hydrolisirt, indem Arabinon und je eine Gummisäure von niedrigerem Molekulargewichte entstehen; der grössere Theil des gebildeten Arabinon wird nach der Gleichung: $C_{10}H_{18}O_9 + H_2O = 2C_5H_{10}O_5$ dabei zu Arabinose hydrolisirt. Diese Gummisäuren aus Geddagummi lassen sich aus ihren concentrirten wässerigen Lösungen durch Alkohol ausfällen. Sie sind dialysirbar und stark sauer, ferner rechtsdrehend, während die aus arabischem Gummi inactiv sind.

Ueber *die Fermentation der Stärke durch das Buttersäureferment;* von M. A. Vielliers[1]).

Ueber den *Einfluss der sogenannten stickstofffreien Extractstoffe auf das Ergebniss der Stärkebestimmung in Cerealien;* von C. J. Lintner und G. Düll[2]). Als Spaltungsproduct des in den Cerealien vorkommenden Gummis, welches offenbar einen Hauptbestandtheil der stickstofffreien Extractstoffe ausmacht, wurden von den Verfassern Galaktose und Xylose aufgefunden, von welchen erstere schwer gährend ist und Fehling'sche Lösung etwas weniger als Dextrose reducirt, während letztere gar nicht gärungsfähig ist, aber eher stärker als jene Zuckerart reducirt. Es ist ersichtlich, dass durch die Anwesenheit dieser stickstofffreien Extractstoffe neben der Stärke bei der Invertirung Fehler entstehen müssen. Verfasser sind nun durch eine Reihe von Versuchen zu dem Resultat gekommen, dass zunächst die beste Stärkebestimmungsmethode die Märker'sche ist (3 g der fein gemahlenen Substanz werden mit 75 cc Wasser im Dampftopf 3 Stunden bei 3,5 Atm. erhitzt, durch Glaswolle filtrirt, 15 cc Salzsäure von 1,125 spec. Gew. zugesetzt, zu 200 cc mit destillirtem Wasser aufgefüllt und 3 Stunden im kochenden Wasserbade invertirt, neutralisirt, aufgefüllt auf 500 cc und 25 cc zur Zuckerbestimmung nach Allihn verwendet) und dass die Fehler, welche durch Anwesenheit der stickstofffreien Extractstoffe entstehen, durch Umrechnung der Dextrose auf Stärke mit dem Faktor 0,9 compensirt werden, während bei Abwesenheit jener stickstofffreien Extractstoffe bei Umrechnung mit dem Factor 0,94 die richtigsten Werthe erhalten werden. In allen den Fällen, wo jene oftgenannten Extractstoffe in grösseren Mengen vorhanden sind (in Trebern und Kleien, in vergohrenen Branntweinmaischen), werden natürlich auch mit dem Factor 0,9 zur Berechnung der Stärke bezw. Dextrins keine auch nur annähernd richtigen Werthe erhalten.

Zur *Bestimmung von Rohfaser und Stärke* giebt M. Höhnel[3])

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1891, 8, 377. 2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 537. 3) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1891, 361.

ein Verfahren an, welches auf folgenden Grundsätzen beruht: 1. Stärke wird beim Erhitzen mit Glycerin auf 210° in ein Gemenge von löslicher Stärke und Dextrinen übergeführt, welches sich in heissem Wasser vollständig löst und aus der Lösung durch ein Gemisch von Alkohol und Aether im Verhältniss 5 : 1 quantitativ gefällt werden kann. 2. Traubenzucker wird beim Erhitzen mit Glycerin auf 210° in karamelisirte Producte übergeführt, deren wässerige Lösung durch obiges Alkohol-Aethergemisch nicht gefällt wird. 3. Cellulose erleidet beim Erhitzen mit Glycerin auf 210° keine Veränderung. Eiweissstoffe werden bei diesem Verfahren gelöst, ohne mit Alkohol-Aether einen Niederschlag zu geben. — 3 g des fein gepulverten Materiales werden in eine grosse starkwandige Eprouvette von mindestens 150 cc Inhalt eingetragen, 60 cc wasserfreies Glycerin hinzugefügt und ein Thermometer eingesetzt. Hierauf wird in einem Schwefelsäurebade erhitzt und die Temperatur unter fleissigem Umrühren allmälig auf 210° gesteigert. Man lässt dann auf 130° abkühlen, giesst die Lösung in einem dünnen Strahle in 200 cc 95 %igen Alkohols unter Umrühren ein und spült die Eprouvette mit heissem Wasser nach, wobei nicht mehr als 50 cc verbraucht werden dürfen. Nach dem Erkalten fügt man 50 cc Aether hinzu, rührt durch, filtrirt durch ein Faltenfilter und wäscht mit Alkohol-Aether (5 : 1) nach. Das Filter lässt man auf einer Thonplatte absaugen und spritzt den Niederschlag mit 150 cc siedenden Wassers in einen Kolben. Hier wird solange erhitzt, bis der Alkohol verjagt ist, und nun mit 10 cc Salzsäure 1/2 Stunde im Wasserbade gekocht. Die Cellulose, welche hierbei völlig ungelöst bleibt, wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Nachdem das Filtrat auf 250 cc gebracht worden ist, erhitzt man 290 cc desselben mit 12 cc Salzsäure von 1,125 spec. Gew. 2 1/2 Stunden im kochenden Wasserbade und bestimmt die gebildete Dextrose in üblicher Weise mit Fehling'scher Lösung.

Beitrag zur Kenntniss der Constitution der Jodstärke; von Julius Tóth[1]).

Verbindungen von Dextrose mit den Oxyden des Nickels, Chroms und Eisens; von A. C. Chapman[2]). Die Nickelverbindung entstand beim Versetzen einer concentrirten Lösung von Dextrose in 90 %igem Weingeist mit einer Lösung von Nickelhydroxyd in starkem Salmiakgeist. Es ist eine grüne, amorphe, in Wasser und Alkohol unlösliche Verbindung der Formel $C_6H_{12}O_6 . 2NiO . 3H_2O$. — Zur Darstellung der Chromverbindung wird ein Ueberschuss an Dextrose in einer wässerigen Chromchloridlösung gelöst und diese Lösung zu einem Ueberschuss von starker kalter Ammoniaklösung gegeben. Das gefällte Hydrat löst sich theilweise beim Stehen und die purpurfarbene Lösung giebt beim Eingiessen in 90 %ig. Weingeist einen lilafarbigen Niederschlag von Chrom-

1) Chem. Ztg. 1891, No. 84 u. 87. 2) Chem. Ztg. 1891, 15, 656.

dextrosat. Die trockene Verbindung ist eine schieferfarbene amorphe Substanz der Formel: $C_6H_{12}O_6 . Cr_2O_3 . 4H_2O$. — Die Verbindung der Dextrose mit Eisenoxyd erhält man durch Zufügen eines geringen Ueberschusses Ammoniak zu einer Lösung von Eisenchlorid, in welcher ein Ueberschuss von Dextrose gelöst worden ist. Der zuerst gebildete rothe Niederschlag löst sich bald beim Stehen mit tiefrother Farbe. Wird diese Flüssigkeit in 90 %ig. Weingeist gegossen, so entsteht sofort ein rother flockiger Niederschlag von Eisendextrosat. Die trockene Substanz ist orangeroth, amorph, in Wasser und Alkohol unlöslich und hat die Zusammensetzung $2C_6H_{12}O_6 . 3Fe_2O_3 . 3H_2O$. — Der noch feuchte Niederschlag löst sich leicht in Wasser zu einer rothen Lösung, welche beim Kochen, nicht aber durch Ammoniak, Ferrocyankalium oder Rhodankalium zersetzt wird.

Bei der *Reduction des Fruchtzuckers* entsteht nach E. Fischer[1]) neben Mannit noch ein zweiter stereoisomerer Alkohol, welcher mit dem Sorbit identisch ist.

Eine *neue Glykobiose* hat E. Fischer[2]) durch Einwirkenlassen von starker wässeriger Salzsäure auf Glykose gewonnen und in Form ihres Osazons isolirt. Die Eigenschaften des letzteren lassen keinen Zweifel darüber, dass der neue Zucker ebenso wie die Maltose constituirt ist. Aus diesem Grunde giebt ihm Verf. vorläufig den Namen *Isomaltose*.

Ueber *Penta-Glykosen in Vegetabilien;* von G. de Chalmot und B. Tollens[3]). Die Verfasser untersuchten eine Anzahl von Vegetabilien auf ihren quantitativen Gehalt an Penta-Glykosen oder Pentosen (Arabinose und Xylose). Die Zerlegung der Vegetabilien geschah durch Destillation mit Salzsäure, die Bestimmung des gebildeten Furfurols durch Fällung mit Phenylhydrazinacetat, Wägen des Furfurolhydrazons und Umrechnen des letzteren auf Furfurol und schliesslich auf Penta-Glykose. Es enthielten u. a. Kirschgummi 45 bis 46 % Arabinose, Weizenstroh 24,9, Haferstroh 22,6, Buchenholz 19,7 und Tannenholz 7,8 % Xylose.

Laevosin nennt Tanret[4]) ein von ihm in verschiedenen Getreidearten aufgefundenes, dem Dextrin verwandtes, jedoch die Ebene des polarisirten Lichtes nach links (— 36°) drehendes Kohlehydrat. Dasselbe scheint der Formel $(C_6H_{10}O_5)_4$ zu entsprechen, ist aber schwer wasserfrei zu erhalten. Es bildet eine weisse, amorphe, fast geschmackfreie Masse, die sich in Wasser in jedem Verhältnisse, leicht in verdünntem, dagegen kaum in 95 %igem Alkohol löst. Wasserfrei wird es bei 145° weich, schmilzt aber erst bei 160°. Sein spec. Gewicht ist 1,62. Es reducirt Fehling'sche Lösung nicht, vergährt nicht, wird von Diastase nicht afficirt und färbt sich nicht mit Jod. Beim Be-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 3684. 2) ebenda 3687.
3) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 694.
4) Journ. de Ph. et de Ch. 1891, 217; durch Pharm. Ztg. 1891, 320.

handeln mit verdünnten Säuren bildet das Laevosin 3 Th. Laevulose und 1 Th. Glykose. Bei Oxydation mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure ohne Zwischenbildung von Mucinsäure; rauchende Salpetersäure giebt weisses, nicht krystallisirendes, schwach explosives Trinitrolaevosin. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Triacetyllaevosin und, wenn das Natriumacetat durch Zinkchlorid ersetzt wird, gelbes, sehr bitteres Tetracetyllaevosin. Mit Alkalien giebt Laevosin amorphe Salze, mit Baryt und Kalk sehr schwer lösliche Verbindungen. Der neue Stoff findet sich im Roggen, Weizen und in der Gerste, dagegen nicht in Hafer und Mais. Beim Weizen beträgt der Gehalt an Laevosin auf die Trockensubstanz berechnet etwas über 0,8 %. In Roggen und Gerste nimmt das Laevosin mit der Reife ab; unreife Gerste kann in der Trockensubstanz 1,9 % enthalten.

Mannan. In Fortsetzung seiner Arbeiten über das Vorkommen der Xylose hat A. Voswinkel[1]) auch das *Secale cornutum* in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen. Es wurden 300 g entöltes Mutterkorn mit Natronlauge behandelt und mit 1 l Alkohol gefällt, und der erhaltene Niederschlag, nach dem Trocknen, verschiedenen qualitativen Prüfungen unterzogen. Beim Kochen mit Phloroglucinsalzsäure trat eine Rothfärbung nicht ein. Die Destillation mit 25 %iger Schwefelsäure ergab nur äusserst geringe Mengen Furfurol, wodurch Pentosen liefernde Kohlehydrate ausgeschlossen wurden. Fehling'sche Lösung wurde erst nach mehrstündigem Erhitzen im Wasserbade reducirt. Gerbsäure fällte die Lösung des Körpers. Zur weiteren Aufklärung wurden 7,5 g der getrockneten Alkoholfällung mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 25) durch 5 stündiges Kochen am Rückflusskühler invertirt, die Schwefelsäure durch Baryumcarbonat beseitigt und das Filtrat mit Thierkohle entfärbt und eingeengt. Es hinterblieb ein farbloser Sirup, welcher auch nach längerem Stehen keine Krystalle ausschied. Durch Zusatz von Aether zur alkoholischen Lösung des Sirups wurde eine flockige Fällung erhalten, die für Mannose sprach. Der Sirup drehte die Polarisationsebene nach rechts und reducirte Fehling'sche Lösung sehr stark, war durch Hefe vergährbar und entfärbte fuchsinschweflige Säure nicht. Durch vorsichtigen Zusatz von basischem Bleiacetat wurde eine gelatinöse weisse Fällung erhalten, welche sich beim Erhitzen im Wasserbade unter Abscheidung eines gelben Niederschlages zersetzte. Das mittelst Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung erhaltene Hydrazon stellte nach dem Umkrystallisiren kleine rhombische Tafeln dar vom Schmelzpunct 185—186°. Dieselben ergaben ebenso wie die Elementaranalyse, dass Mannose vorlag. Den dieselbe liefernden Körper nennt Dr. Voswinkel in Uebereinstimmung mit E. Schulze (Ber. d. D. chem. Ges. XXIV, 2277) mit „Mannan". Die häufigen Untersuchungen des Secale

1) Pharm. Ztg. 1891, 669.

cornut. liessen vermuthen, dass auch andere Forscher bereits das Mannan unter Händen gehabt haben. Zwei von Dragendorff hergestellte Körper, das Scleromucin und die Sclerotinsäure, schienen ihrer Herstellung nach die grösste Aehnlichkeit mit dem Mannan zu besitzen. Beide wurden genau nach Dragendorff's Angaben zum Vergleich hergestellt und gaben, denselben qualitativen Prüfungen unterworfen, auch genau dasselbe Resultat wie das Mannan. Auch gaben beide, nachdem die Hydrolyse vorgenommen worden, das charakteristische Hydrazon der Mannose. Demnach ist Dragendorff's Scleromucin und Sclerotinsäure mit dem Mannan identisch und kann der Sclerotinsäure die ihr von Dragendorff zugeschriebene physiologische Wirkung nicht zukommen, denn das Mannan ist ein durchaus unschuldiger Körper, der sich ausser im Secale cornutum noch in den Salepknollen, dem Kaffee und vielen anderen Samen und Genussmitteln findet. — Aus dem Auffinden von Mannan im Mutterkorn zieht Voswinkel die folgenden pharmaceutisch wichtigen Schlussfolgerungen. Bekanntlich wird nach der Ph. G. III das Mutterkorn zur Darstellung des Extracts (2 Th.) mit Wasser (4 Th.) durch zweimalige Maceration extrahirt. Die vereinigten Auszüge werden dann auf 1 Th. eingedampft und mit einem Theil verdünnten Weingeist versetzt. Dieser eine Theil genügt nur unvollkommen zur Fällung des Mannans und würde eine völlige Beseitigung des letzteren nur durch Zusatz von weiteren $1^1/_2$—2 Th. Spiritus erreicht. Es würde so ein in 65—70 %igem Spiritus klar lösliches Extract resultiren, welches offenbar wirksamer sein müsste. Bei dem Extr. Secalis corn. fluid. der Ph. G. III ist die Darstellung folgende: 100 Th. grobgepulvertes Mutterkorn werden mit einem Gemisch von 2 Th. Weingeist und 8 Th. Wasser der Percolation unterzogen. Die ersten 85 Th. des Percolates werden bei Seite gestellt und zur späteren Verdünnung benutzt. Mit demselben Gemisch von Weingeist und Wasser wird die Droge völlig erschöpft und dieser zweite Auszug unter Zusatz von 6 Th. verdünnter Salzsäure (2,4 HCl von 25 % und 3,6 Th. Wasser) auf 15 Th. eingedampft, so dass unter Hinzufügung des ersten 85 Th. betragenden Auszuges 100 Th. Fluidextract resultiren. Hier wird durch das Eindampfen mit der Säure das Mannan invertirt, so dass das erhaltene Extract reducirende Eigenschaften besitzt, was Voswinkel auch durch einen Versuch bestätigt fand. Allerdings tritt hier auch noch Traubenzucker in erheblicher Menge auf. Zum Schluss weist Voswinkel noch darauf hin, dass der Clavicepspilz eine Umwandlung der Stärke der Roggenfrucht in Mannan bewirkt, wodurch dann bei der Hydrolyse das Auftreten der Mannose sich erklärt, der geometrischen Isomeren der aus Stärke erhaltenen Dextrose; Voswinkel behält sich weitere Untersuchungen über das Auftreten von Kohlehydraten in officinellen Drogen vor.

Sorbose. Die Frage, ob die Sorbose in der That in den Vogelbeeren fertig gebildet ist, oder ob sie während des langen

Herumstehens des Vogelbeersaftes (die Darstellung dauert Jahr und Tag!) sich in noch unbekannter Weise und aus unbekannten bezw. welchen Bestandtheilen der Vogelbeeren bilde, hat A. Freund[1]) durch eine sehr sorgfältige und lange dauernde Versuchsreihe entschieden. Aus frischem Vogelbeersafte konnte keine Sorbose gewonnen werden, ebenso wenig aber — entgegen den Angaben Anderer — krystallisirtes Sorbit, vielmehr wurde an Stelle desselben stets ein gelatinöser Körper erhalten. Wenn dagegen der Vogelbeersaft auf ein specifisches Gewicht von 1,09 mit Wasser verdünnt und 10 bis 12 Monate hindurch sich selbst überlassen wurde, so lieferten diese Lösungen beim Eindampfen reichliche Mengen Sorbose und die von dieser getrennten Sirupe, wiederum bis 1,09 spec. Gew. verdünnt, ergaben nach längerer Zeit wiederum Ausscheidungen von Sorbose. Daraus war der Schluss zu ziehen, dass die Sorbose in den Vogelbeeren nicht fertig gebildet war, sondern erst während des Stehens des verdünnten Saftes sich bildete. Die Bildung ist ein Oxydationsvorgang; welcher durch die Thätigkeit von Schimmelpilzen bedingt wird. Es war nun festzustellen, welches die Muttersubstanz der Sorbose war. Krystalle von Sorbit konnten nicht erhalten werden, dagegen wurde immer die schon erwähnte gelatinöse Substanz erhalten. Diese auf chemischem Wege durch Oxydation in Sorbose überzuführen gelang nicht, dagegen war es möglich, die Sorbose durch Reduction, und zwar durch Behandeln ihrer wässrigen Auflösung mit Natriumamalgam, in jene gelatinöse Substanz zu verwandeln. Dadurch war die letztere als die Muttersubstanz der Sorbose charakterisirt. Diese gelatinöse Substanz ist entweder der wasserfreie Sorbit oder ein zwischen diesem und dem in Nadeln krystallisirten stehendes intermediäres Hydrat. F. konnte diese gallertartige Substanz sehr leicht dadurch zum Krystallisiren bringen, dass er Krystalle von Sorbit einsäte. — Die Resultate dieser Arbeit sind also, dass die Vogelbeeren nicht Sorbose, sondern Sorbit enthalten. Der letztere tritt unter Umständen in einer nicht krystallisirenden Zwischenform auf und geht in stark verdünnter wässeriger Lösung durch die oxydirende Thätigkeit von Schimmelpilzen in Sorbose über.

Stachyose. Die von A. von Planta und E. Schulze[2]) aus den Wurzelknollen von Stachys tuberifera isolirte Stachyose, ein Kohlehydrat der einfachsten Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$, ist in Wasser leicht löslich, wenig löslich in Weingeist. Die Stachyose reducirt erst nach dem Erhitzen mit einer verdünnten Mineralsäure Fehling'sche Lösung und liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure. Bei der Inversion giebt die Stachyose, analog der Raffinose, ein Gemenge von Traubenzucker, Fruchtzucker und Galaktose. Während aber bei der Raffinose diese drei Zuckerarten zu gleichen Gewichtstheilen entstehen, besteht bei der

1) Journ. f. prakt. Chemie 1891, 545; durch Pharm. Ztg. 1891, 554.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 2705.

Stachyose die Hälfte aus Galaktose. — Nimmt man also an, dass in einem Molekül Raffinose eine Traubenzucker-, eine Fruchtzucker- und eine Galaktosegruppe enthalten sind, so ergiebt sich für die Stachyose, dass in einem Molekül derselben drei Galaktosegruppen entweder mit zwei Traubenzucker- und einer Fruchtzuckergruppe oder aber mit einer Traubenzucker- und zwei Fruchtzuckergruppen sich vereinigt haben. Dieser Annahme würde die Formel $C_{36}H_{64}O_{32}$ entsprechen.

Xylose. Ueber deren Vorkommen berichtet A. Voswinkel[1]. Nachdem die Xylose bereits früher von Wheeler und Tollens durch Hydrolyse des im Buchen- und Tannenholze vorkommenden Holzgummis erhalten worden und von Link und Voswinkel auch aus Baumwolle hergestellt worden war, wurde die Frage zu lösen versucht, ob auch in den Sporophyten Gummi enthalten ist, welches diese Zuckerart liefert. Als Material diente der bekannte *Eierpilz, Pfefferling.* Der zerkleinerte Fruchtkörper des Pilzes wurde mit 10 %iger Natronlauge 2 Tage lang digerirt und colirt, die Colatur dann mit Alkohol ausgefällt und der Niederschlag gesammelt, in Alkohol vertheilt und mit Salzsäure angesäuert. Der Rückstand wurde nun auf einem Filter gesammelt und mit Alkohol gut ausgewaschen und getrocknet. Derselbe gab mit Phloroglucinsalzsäure eine kirschrothe Färbung beim Erhitzen, die beim Kochen in Dunkelbraun übergeht. Mit verdünnter Schwefelsäure destillirt trat Furfurolgeruch auf, das auch durch die Reactionen mit Anilinacetat und Ammoniak weiter nachgewiesen wurde. Aus diesen Reactionen ergab sich eine Uebereinstimmung des Cantharellusgummis mit dem Wheeler-Tollens'schen Holzgummi. Durch die Hydrolyse des Pilzgummis wurde dies weiter bestätigt. Dieselbe geschah in der Weise, dass das erhaltene Gummi (1,3 g) mit 100 cc 3 %iger Schwefelsäure vier Stunden im Wasserbade erhitzt wurde. Es tritt hierbei unter Aufnahme von Wasser ein Zerfall des Gummis in die constituirenden Glykosen ein. Durch Baryumcarbonat wurde dann die Schwefelsäure beseitigt, das entstandene Baryumsulfat abfiltrirt, und das Filtrat auf einige Cubikcentimeter eingeengt und im Exsiccator getrocknet. Durch Aufnehmen des Rückstandes mit Alkohol und Auskrystallisiren des Filtrates wurden kleine glänzende Prismen erhalten vom Schmelzpunct 140—142°. Krystallform und Schmelzpunct sprachen für Xylose (Schmelzp. 145°). Die Lösung der Krystalle war rechtsdrehend. Qualitative Reactionen bestätigten die Uebereinstimmung mit Xylose. Die Lösung des erhaltenen Körpers reducirte Fehling'sche Lösung, gab mit Phloroglucin eine kirschrothe Färbung und, mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, Furfurol. Zur weiteren Bestätigung wurde durch Einwirkung von Phenylhydrazin und Essigsäure das entsprechende Osazon gebildet, das am Schmelzpunct 154—156° als Xylosazon erkannt wurde. Durch Ausführung der Bertrand'schen Methode

1) Pharm. Centralh. 1891, No. 36.

zur Unterscheidung der Xylose von der Arabinose wurde bestätigt, dass Xylose vorlag. Es gelang ferner noch in anderen Pilzen, wie *Hydnum repand.*, *Clavaria flava*, *Clavar. Botrytis*, *Bolet. edul.* und *granul.* Kohlehydrate nachzuweisen, die Xylose geben.

Bestimmung der Zuckerarten mit Kupferkaliumcarbonatlösung. H. Ost [1]) berichtet über die Ermittelung des Reductionsvermögens der Maltose. Dieselbe reducirt aus Kupferkaliumcarbonat wie aus Fehling'scher Lösung erheblich weniger Kupferoxydul als die Monosaccharide, ungefähr halb so viel wie Invertzucker. Zur Ausfällung des Kupfers aus 50 cc der Kupferkaliumcarbonatlösung waren 195 mg Maltosehydrat nothwendig, während vom Invertzucker bereits 100 mg, von Dextrose 102,5 und von Galaktose 117 mg genügten. Die Analysen fallen hinreichend übereinstimmend aus, wenn auch nicht ganz so scharf wie bei Dextrose und Galaktose, aber genauer als bei Milchzucker.

M. Schmoeger [2]) hat den *Gebrauchswerth der Ost'schen Kupferlösung* einer eingehenden Prüfung unterworfen. Dieselbe hat im allgemeinen die von Ost hervorgehobenen Vorzüge seiner Lösung vor der Fehling'schen bestätigt. Besonders überlegen ist dieselbe für die wichtige Bestimmung von Invertzucker als Verunreinigung des Rohrzuckers.

Ein von Pellet [3]) angegebenes *maassanalytisches Verfahren zur Bestimmung der reducirenden Zuckerarten auf indirectem Wege* beruht auf dem Princip, dass Kupferchlorid, bei Gegenwart von Salzsäure in wässeriger Lösung zum Sieden erhitzt, grün gefärbt ist, welche Färbung selbst noch bei Spuren von Chlorid wahrnehmbar ist. Kupferchlorür in derselben Weise behandelt, ist farblos. Zinnchlorür reducirt das grüne Kupferchlorid zu farblosem Chlorür. Die Zinnchlorürlösung wird bereitet, indem man 20 g kryst. Zinnchlorür in Wasser löst, 250 cc conc. Salzsäure hinzufügt und auf 1 Liter auffüllt. Zur Ermittelung des Wirkungswerthes wird eine genau gemessene Menge der Fehling-schen Kupfersulfatlösung (69,28 g kryst. Kupfersulfat im Liter) in einem Erlenmeyer'schen Kolben zum Sieden erhitzt, dann 10 cc conc. Salzsäure zugefügt und nun bei fortwährendem Kochen solange von der Zinnchlorürlösung zufliessen gelassen, bis die Grünfärbung vollständig verschwunden ist. Ob event. schon Zinnchlorür im Ueberschusse vorhanden ist, kann man sich leicht überzeugen, indem man zu einer herausgenommenen Probe nach Abkühlen einige Tropfen einer Quecksilberchloridlösung fügt. Bei der Zuckerbestimmung selbst werden genau dieselben Concentrationsverhältnisse und Kochdauer inne gehalten, wie dies für die gewichtsanalytische Bestimmung vorgeschrieben ist; nur muss auch hier die Kupfersulfatlösung genau gemessen werden. Sodann wird ohne Rücksicht auf das gebildete Kupferoxydul, welches sich ja in farbloses Kupferchlorür verwandelt, mit 20 cc conc. Salz-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 24, 1634. 2) ebenda 3610.
3) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1891, 362.

säure gelöst und nun mit Zinnchlorür wie oben titrirt. Gegen Schluss der Titration kann man noch 5 cc Salzsäure hinzufügen, wodurch die Endreaction schärfer hervortritt. Die Differenz der verbrauchten cc der Zinnchlorürlösung gegenüber den einem gleichen Volumen der Kupferlösung entsprechenden Cubikcentimetern giebt, multiplicirt mit der Anzahl der verwendeten cc Kupfersulfatlösung und mit 17,63 direct die Milligramme des reducirten Kupfers. Die denselben entsprechenden Zuckermengen werden, wie üblich, aus den Tabellen ermittelt. Diese Methode bietet eine grosse Zeitersparniss gegenüber dem gewichtsanalytischen sowohl, als auch dem maassanalytischen Verfahren von Soxhlet, bei welchem immer mehrere Titrationen nothwendig sind; dieselbe ist aber nicht anwendbar dort, wo noch andere Substanzen zugegen sind, welche auf das Zinnchlorür oxydirend einwirken, oder bei stark gefärbten Lösungen, weil dann die Endreaction nicht scharf genug wahrgenommen werden kann.

Honig. W. Mader [1]) hält sich auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schlusse berechtigt, dass in allen Honigen ein rechtspolarisirender Körper enthalten sei, der durch Gährung je nach Umständen (Art der Hefe etc.) schneller oder langsamer zerstört werde und sich bei geringen Mengen leicht der Beobachtung entziehe. Seine Reindarstellung ist dem Verfasser nicht gelungen. Es dürften bei *Honiguntersuchungen* folgende Arbeiten auszuführen sein: Bestimmung des Trockenrückstandes und der Asche, Herstellung einer Lösung von 15 g Honig in 100 cc Wasser und Polarisation dieser Lösung und Bestimmung des Zuckers in 1,2 %ig. Lösung nach Allihn. Wenn eine Verfälschung des Honigs mit Zucker vorliegt, so wird sich dieselbe bei der Zuckerbestimmung und Polarisation nachweisen lassen, doch dürfte ein Gehalt von 8 bis 10 % noch nicht als Verfälschung gelten. Traubenzucker und Stärkesirup werden stets stärkere Rechtsdrehung bewirken, und es wird in beiden Fällen eine Vergährung durch Hefe nöthig werden, um über die Natur des rechtsdrehenden Körpers Aufschluss zu erhalten. Zur Unterscheidung des „Gallisins" von dem natürlichen rechtsdrehenden Bestandtheil des Honigs wird sich dann Presshefe empfehlen, wenn nach der zweiten Inversion noch eine bemerkliche Reduction stattgefunden hat, weil dann hauptsächlich nur die unvergärbaren Stärkedextrine erhalten bleiben; im anderen Falle dürfte Bierhefe bessere Dienste leisten und ganz besonders einen zweifelhaften Naturhonig als solchen erkennen lassen.

Die *Untersuchung des Honigs* wurde von E. Dieterich [2]) nach der Methode von Lenz ausgeführt, welche sich auch dieses Mal gut bewährte. Das spec. Gewicht der 33⅓ %igen Honiglösungen betrug 1,113—1,118, die Drehung dieser Lösung betrug 5—10,3° nach links. Die Säurezahl des Honigs war 12,3—16,8.

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1891, 90.
2) Helfenb. Annal. 1890, 50.

— Das Arzneibuch lässt den Honig in der nämlichen Weise prüfen wie die Pharm. Germ. II. Dieterich macht darauf aufmerksam, dass bei raschem Zusatz des Weingeistes sich unter Umständen körniger Traubenzucker ausscheiden kann, welcher für Dextrin angesehen werden könnte. — E. Dieterich hat ferner die von O. Haenle empfohlene Prüfung des Honigs auf Stärkezucker mittels Dialyse einer experimentellen Kritik unterzogen, deren Resultat kurz folgendes ist: Durch fortgesetzte Dialyse werden sämmtliche Honigsorten rechtsdrehend; die von Haenle aufgestellten Sätze, dass ein Honig, der nach der Dialyse die Polarisation nach rechts dreht, mit Stärkesirup verfälscht ist, und dass ein Honig, der nach der Dialyse die Polarisation nicht nach rechts lenkt, nicht mit Stärkesirup versetzt ist, sind nach den Analysenresultaten des Verfassers nicht richtig. Der Grund dieser abweichenden Resultate liegt vielleicht darin, dass Haenle, nachdem er den Zeitpunct, an dem die Honiglösungen inactive Polarisation angenommen hatten, genau abgepasst hatte, nur 1 bis 3 Stunden weiter dialysirte, um zu sehen, ob die O-Polarisation constant sei. Ein solcher Zeitpunct scheint aber zu kurz zu sein, um den Anfang einer Rechtsdrehung zu bemerken, da die Dialyse anfangs schneller vor sich geht als zuletzt. Verfasser hat noch versucht, den Körper, der die Rechtsdrehung verursacht, zu isoliren unter den von Mader und Hilger angegebenen Bedingungen, konnte den gesuchten Körper aber nur in so geringer Menge erhalten, dass sie zur Identificirung des Gallisins der vorgenannten Verfasser nicht ausreichte; der fragliche Körper scheint selbst osmotische Eigenschaften zu besitzen, da bei einigen der beschriebenen Versuche die eingetretene Rechtsdrehung bei längerem Dialysiren wieder schwächer wird.

Einen *Untersuchungsgang zur Prüfung des Honigs* veröffentlichte M. Mansfeld [1]).

Das im Handel vorkommende, *„Zuckerhonig“* genannte Kunstprodukt der Gebr. Langelütje in Cölln bei Meissen gleicht nach Untersuchungen von E. Dieterich [2]) dem natürlichen Honig in allen Puncten, wird nach einiger Zeit körnig. Spec. Gewicht der $33^1/_3$ %igen Lösung 1,114, Polarisation der nämlichen Lösung —9,3 °. Säure-Zahl des Honigs 4,2.

II. Organische Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette.

1. *Benzolderivate.*

a. Kohlenwasserstoffe und Substitute derselben.

Benzol. C. Liebermann und A. Seyewitz [3]) bemerkten gelegentlich anderer Arbeiten, dass das meiste *handelsreine* Benzol

1) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. 1891, 339.
2) Helfenb. Annal. 1890, 50. 3) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 788.

vom Siedepuncte 80 bis 82° durch *Schwefelkohlenstoff* verunreinigt ist und sich deshalb oft unangenehme Nebenreactionen bei chemischen Arbeiten in Benzollösung zeigen. Im Mittel fanden sie den Gehalt an CS_2 zu 0,2 bis 0,3 %. Zur Prüfung versetzt man etwa 10 cc des Benzols mit 4 bis 5 Tropfen Phenylhydrazin und lässt unter öfterem Durchschütteln 1 bis 1½ Stunden stehen. Bei einem Gehalt von 0,2 % CS_2 erscheint ein, die ganze Flüssigkeit erfüllender Niederschlag (phenylsulfocarbazinsaures Phenylhydrazin, $N_2H_2C_6H_5 . S . CSN_2H_4C_6H_5$), der selbst bei 0,03 % noch sehr deutlich erscheint.

Ueber das *Vorkommen von Aethylbenzol im technischen Xylol;* von E. Noelting und G. A. Palmar[1]). Obwohl das Vorkommen von Aethylalkohol im Benzolvorlauf schon seit Jahren bekannt ist, war die Anwesenheit von Aethylbenzol im Steinkohlentheer bis jetzt nicht beobachtet worden. Noelting und Palmar fanden dasselbe in einem technischen Xylol und identificirten es durch Ueberführung in das charakteristische Pentabromäthylbenzol vom Schmelzpuncte 135 bis 136°.

Ueber die *Constitution des Cymols;* von Oskar Widman[2]). Verf. kommt auf Grund eingehender Untersuchungen zu dem Ergebniss, dass das Cymol nicht ein *p*-Methyl-propylbenzol, sondern als ein *p*-Methylisopropylbenzol aufzufassen ist. Im Anschluss hieran müssen nunmehr auch Thymol und Carvacrol, in welchen auf Grund der Constitution des Cymols Propyl angenommen wurde, als Isopropylderivate aufgefasst werden.

Trinitrobutyltoluol (künstlicher Moschus) entsteht nach A. Baur[3]), wenn man Butyltoluol langsam in der Kälte in das fünffache Gewicht eines Gemenges von 1 Theil Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht und 2 Theilen rauchender Schwefelsäure von 15 % Anhydridgehalt einträgt, und die Mischung dann ungefähr 8 bis 9 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Eingiessen in Wasser fällt eine krystallinische Masse aus, welche, um sie rein zu erhalten, nochmals der Nitrirung unterworfen wird. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man gelblich-weisse Nadeln, welche bei 96 bis 97° schmelzen und einen intensiven Moschusgeruch besitzen. Diese sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Die Homologen und Isomeren des Butyltoluols liefern Nitroproducte, welche gleichfalls nach Moschus riechen, aber in ihrem technischen Werthe hinter Trinitrobutyltoluol zurückstehen.

Ueber *künstlichen Moschus* berichtete auch H. Eckenroth[4]); derselbe giebt ein Referat der Veröffentlichungen Baur's.

Die *Bedeutung der Amidogruppe in den synthetisch dargestellten Arzneimitteln der organischen Chemie;* von H. Thoms[5]).

Acetanilid. Die *Schmelzpuncte von Mischungen aus Acetanilid*

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 1955. 2) ebenda 453.
3) ebenda 2832. 4) Pharm. Ztg. 1891, 36, 668.
5) Pharm. Centralh. 1891, 711.

und Salicylsäure hat H. Prüsse[1]) näher bestimmt und den Einfluss des Acetanilids auf den Schmelzpunct der Salicylsäure und umgekehrt wie folgt gefunden.

	theilweise flüssig bei	völlig flüssig bei
I. 1 Mol. Salicylsäure + 1 Mol. Acetanilid	82°	119°
1 „ „ $^1/_2$ „ „	93°	141°
1 „ „ $^1/_4$ „ „	127°	148°
1 „ „ $^1/_{10}$ „ „	139°	150°
1 „ „ $^1/_{100}$ „ „	144°	154°
II. 1 Mol. Acetanilid + 1 Mol. Salicylsäure	82°	119°
1 „ „ $^1/_2$ „ „	76°	82°
1 „ „ $^1/_4$ „ „	88°	100°
1 „ „ $^1/_{10}$ „ „	91°	104°
1 „ „ $^1/_{100}$ „ „	107°	111°

Diese Zusammenstellung lässt erkennen, dass $^1/_{100}$ Molekültheil des einen Körpers dem andern zugemischt schon genügt, die Schmelztemperatur um einige Grade zu erniedrigen, und dass das Optimum der Verflüssigung bei einer Mischung von 1 Molekül Acetanilid und $^1/_2$ Molekül Salicylsäure liegt. Es ist dieses Verhalten nicht auf einen eigentlich chemischen Vorgang zurückzuführen, sondern mehr einer molekularen Attraction zuzuschreiben, durch welche bei höheren Temperaturen die eine Substanz der anderen als Lösungsmittel dient.

Jodantifebrin ist nach Untersuchungen von Egmont Münz[2]) unwirksam.

Ueber die *Wirkungsweise saurer Antifebrin- und Phenacetinderivate*; von Hans Aronson[3]).

Antikamnin, ein amerikanisches als Antipyreticum und als Ersatz für Morphium augepriesenes Mittel, fand Fr. Hoffmann zu 7 Th. Antifebrin und 1 Th. Natriumbicarbonat zusammengesetzt. Nach F. Goldmann[4]) enthalten 100 Th. der lufttrockenen Mischung 22,2 Natriumbicarbonat, 67,4 Acetanilid und 9,8 Coffeïn.

W. A. Hall[5]) fand: Acetanilid 77,55, Natriumbicarbonat 19,32, Natriumchlorid 1,3, Natriumsulfat 0,83. Letztere beiden Salze sind ohne Zweifel Verunreinigungen des doppeltkohlensauren Natriums. Von anderer Seite ist auch Weinsäure darin nachgewiesen; demnach scheint die Zusammensetzung des Mittels eine recht verschiedene zu sein.

Antinervin (Salicylbromanilid). Das unter dieser Bezeichnung von Radlauer in den Handel gebrachte neue Heilmittel ist nach Untersuchungen, welche von Ed. Ritsert[6]) angestellt und ausführlich beschrieben wurden, weder Salicylbromanilid noch eine

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 537.
2) Prag. med. Wochenschr. 1891, No. 4 u. 5 d. Pharm. Ztg. 1891, 154.
3) D. med. Wochenschr. 1891, 1285; Apoth.-Ztg. 1891, 669.
4) Pharm. Ztg. 1891, 36, 255. 5) durch Pharm. Ztg. 1891, 337.
6) Pharm. Ztg. 1891, 36, 393.

Combination von Bromacetanilid mit Salicylanilid, sondern durchschnittlich ein Gemisch aus rund 25 Th. Ammoniumbromid, 25 Th. Salicylsäure und 50 Th. Acetanilid. Das Antinervin ist darnach auch kein ganz indifferentes Arzneimittel, denn die angegebene Dosis von 4—6 Mal täglich 0,5—1 g erreicht die Maximaldosis des Acetanilids, welche 0,5 g pro dosi beträgt. Die Reinheit des angewendeten Acetanilids in diesem Gemisch zu bestimmen, ist naturgemäss nicht gut möglich. Der Schmelzpunct des Gemisches (80 bis 90°) lag bedeutend unter den Schmelzpuncten der einzelnen Bestandtheile. Während Acetanilid bei 114° und Salicylsäure bei 156° schmilzt, begann die Mischung beider Substanzen bei circa 80° sich zu verflüssigen.

b. Phenole und Substitute derselben.

Phenol. An Stelle der Koppeschaar'schen Methode zur *quantitativen Bestimmung von Phenol* empfiehlt M. L. Carré [1]) die Bildung von *Pikrinsäure.* Er stellt aus einer Lösung von 10 g reinen Phenols in 1 Liter Wasser Titerflüssigkeiten von 5, 4, 3, 1, 0,80, 0,60, 0,40, 0,20, 0,10 g Gehalt auf 1000 cc her. Von der fraglichen, auf ihren Gehalt zu prüfenden Carbollösung, die er, falls sie zu concentrirt erscheint, mit 10 Theilen Wasser verdünnt, giebt er 25 cc in eine kleine Kochflasche auf 5 cc Salpetersäure; ebenso verfährt er mit je 25 cc der Titerflüssigkeiten. Alle Fläschchen werden nun eine Stunde lang der Erhitzung im gleichen Wasserbade ausgesetzt, worauf durch die Färbung der fraglichen Flüssigkeit durch Vergleiche mit den Titerflüssigkeiten mit hinreichender Schärfe der Gehalt an Phenol sich soll feststellen lassen.

Die *Bildung und die Natur des rothen Farbstoffes,* der sich sehr häufig in der Carbolsäure findet, suchte Ed. Fabini [2]) aufzuklären. Im Gegensatz zu Kremel, der bei einer vergleichenden Untersuchung des Verhaltens verschiedener Schwermetalle der Carbolsäure gegenüber fast immer metallhaltige Farbstoffniederschläge erhielt, konnte Verfasser feststellen, dass beim Lösen von 20 g Phenol. absolut. in etwa 60 cc Salmiakgeist und Versetzen der Lösung mit 2 g Kupfersulfat unter gelindem Erwärmen sich nach dem Verdunsten des NH_3 eine dunkelbraunrothe ölige Schicht und etwas Kupfersalz abschied, das durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure wieder in Lösung gebracht wurde. Nach dem Trennen der öligen Schicht von der wässerigen Flüssigkeit wurde sie nochmals mit Wasser gewaschen und die getrocknete Masse mit concentrirtem Weingeist behandelt, der die Reactionsmasse zum grössten Theile löste; um die in Weingeist gelösten Körper von etwa anhängendem Phenol zu befreien, wurde die

1) Journ. de Pharm. et de Chim. durch Apoth.-Ztg. 1891, 436.
2) Pharm. Post 1891, 24, 2.

weingeistige Lösung in eine grosse Menge Wasser eingegossen, wobei sich zimtbraune Flocken, die den Farbstoff der rothen Carbolsäure darstellen, abschieden. Im trockenen Zustande stellt dieser Farbstoff einen schwarzen, leichten, geruch- und geschmacklosen Körper dar, der amorph ist. Er sublimirt unter Verbreitung eines eigenthümlich ranzig-aromatischen Geruches, sich zu einem festen Anfluge verdichtend; mit concentrirter Schwefelsäure tritt charakteristische Blaufärbung ein, beim Veraschen lässt sich keine Spur Kupfer nachweisen, der Farbstoff ist also metallfrei. Farblose Carbolsäure wird durch den Farbstoff im Verhältniss von 1:300000 noch deutlich geröthet, und dunkelrothe Lösungen resultieren bei einem Verhältniss von 1:10000 bis 1:12000. Der oben erwähnte in Weingeist unlösliche Körper löst sich in Carbolsäure fast vollständig, er ist kupferhaltig und besteht aus einem Gemenge von Phenylkupfer und Kupferoxyd. Zur Erklärung der Entstehung des rothen Farbstoffes nimmt Verfasser an, dass bei der Einwirkung von Kupfer auf Phenol Phenylkupfer entsteht, das durch Carbolsäure selbst wieder zu Kupfer reducirt wird, indem der Sauerstoff an die Radikale zurücktritt; auf diese Weise ist ein continuirlicher Oxydationsprocess des Phenols unter Wasserabscheidung im Gange. Verfasser kann die Ansicht Hager's, nach welcher der rothe Farbstoff der Carbolsäure unter dem Einflusse einer ammon- und ozonhaltigen Atmosphäre bei völliger Abwesenheit von Metall sich bilden soll, nicht bestätigen; seine diesbezüglichen Untersuchungen ergeben, dass Wasserstoffsuperoxyd für sich reine und auch metallhaltige Carbolsäure nicht verändert, ebensowenig wird metallfreie, aber ammonhaltige durch H_2O_2 verändert. Dagegen tritt sofort Röthung der Carbolsäure durch H_2O_2 ein, wenn sie Spuren von NH_3 und Metall enthält. Es genügt ein Kupfer- bezüglich Eisengehalt des Phenols von 1:180000, selbst bei 1:300000 ist eine Veränderung noch deutlich wahrnehmbar. Die Menge des NH_3 kann eine sehr geringe sein (1:10000). Die Farbstoffbildung in einer metalloxydhaltigen Carbolsäure durch atmosphärische Einflüsse erklärt Verfasser, indem er annimmt, dass das durch Absorption von NH_3 in der Carbolsäure gebildete Ammonphenylat die Metalloxydverbindungen in Metallphenylate umsetzt, die dann weiter durch H_2O_2 in Farbstoff und Metall zerlegt werden.

Hager hat für den von Ed. Fabini[1]) aus der rothen Carbolsäure isolierten Phenylfarbstoff den Namen *Phenerythen* vorgeschlagen. Es bildet sich in metallhaltiger Carbolsäure nur in den ammonphenylhaltigen Theilen derselben, die bei der grossen Lösungsfähigkeit des Phenols in NH_3 (1 g Phenol giebt mit 1 Tropfen Salmiakgeist unter starker Temperaturerniedrigung eine Lösung), flüssig sind. Durch Aussickernlassen oder Centrifugiren lässt sich die Carbolsäure von dem rothen Farbstoffe befreien, durch Petroleumbenzin, in welchem das Phenerythen lös-

1) Pharm. Post 1891, 105.

lich ist, lässt sich dasselbe nicht vollständig entfernen, denn das Pentrolbenzin wirkt nicht lösend in diesem Falle, sondern verdrängt nur mechanisch die verflüssigten Partieen, die in den Krystallzwischenräumen sich ansammeln.

Als Ergebniss vierjähriger Untersuchungen fand W. Hanko [1]), dass die *rothe Farbe der Carbolsäure* eine Folge der Oxydation der letzteren sei. Die Oxydation wird durch das in der Carbolsäure aufgelöste Metall vermittelt, die Anwesenheit von Ammoniumverbindungen erleichtert dieselbe. Die gewöhnliche Carbolsäure röthet sich schon dadurch, wenn sie mit einer genügenden Luftmenge in Berührung kommt. Die synthetische Carbolsäure, welche als reine Carbolsäure zu betrachten ist, röthet sich, sich selbst überlassen, nicht. Infolge der Einwirkung von Kupfer, atmosphärischer Luft und Ammoniumchlorid tritt jedoch sofort Röthung ein. Die Röthung der Carbolsäure ist fast gänzlich zu vermeiden, wenn man in die geschmolzene Säure eine stark reducirende Substanz, Zinnchlorür, bringt. Mit Zinnchlorür gekocht nimmt sie eine prächtig smaragdgrüne Färbung an. Kocht man die Carbolsäure zu wiederholten Malen mit Ammoniumchlorid, Kupfer oder Kupferchlorid, so wird sie in ihrer ganzen Masse roth gefärbt. Durch Behandlung mit einer Mischung von Weingeist und Wasser kann man den rothfärbenden Farbstoff der Carbolsäure abscheiden. Durch Behandlung der Lösung des Farbstoffes in Carbolsäure, Weingeist oder Chloroform mit Zinnchlorür wird derselbe grün gefärbt. Diese Reaction kann zweckmässig zur Erkennung des rothen Farbstoffes der Carbolsäure verwendet werden.

Das *Phenerythen* enthält nach E. Fabini [2]) *Stickstoff.*

Das Phenerythen entsteht nach Fabini auch aus der Aufeinanderwirkung von Resorcinschwefelsäure, wenig Salpetersäure und Phenylschwefelsäure, Schwefelsäure und irgend eines Nitrates, woraus Fabini im Widerspruch zu seiner ersteren, oben genannten Auffassung schliessen zu können glaubt, dass der Stickstoff die Grundsubstanz in der Zusammensetzung des Farbstoffes bilden müsse. Nach Nyiredy kann, wie A. Brestowski [3]) mittheilt, diese Behauptung auf Grund ihrer Begründung nicht angenommen werden, und zwar deshalb, weil die vermittelst H_2SO_4 aus dem Nitrate abgeschiedene, sowie die direct angewandte Salpetersäure lediglich eine Oxydirung herbeiführt, ohne dass daraus der Stickstoff abgeschieden und in die Verbindung des Farbstoffes eintreten würde. Durch Einwirkung von Sauerstoff auf Ammoniumphenolat entsteht ein blauer Farbstoff, welcher, angesäuert, eine dem Phenerythen ähnliche Farbe besitzt und mittelst Aether ausgezogen werden kann. Der ätherische Rückstand löst sich in conc. Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche Lösung später

1) Chem. Ztg. 1891, 15, 631. 2) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 391.
3) Pharm. Ztg. 1891, 428.

farblos wird. Dieser Farbstoff ist jedoch mit Phenocyanin und Phenerythen nicht identisch.

Zum *Nachweis des Phenerythens in roth gewordener Carbolsäure* empfiehlt Ed. Fabini [1]), 10 bis 12 cc reine H_2SO_4 in einem Reagiercylinder vorsichtig mit dem doppelten Volumen der zu prüfenden Carbolsäure zu schichten — man hat dafür Sorge zu tragen, dass die Carbolsäure genügend Verflüssigungsmittel enthält, da sich sonst an der Grenze beider Flüssigkeiten Phenolkrystalle bilden, die eine Erkennung der etwa eintretenden Reaction erschweren —; man beschickt darauf einen zweiten Cylinder mit derselben Carbolsäure und betrachtet beide vergleichend gegen einen weissen Hintergrund. Bei Gegenwart von Phenerythen bildet sich auf der Grenze zwischen H_2SO_4 und Phenol ein orange gefärbter Ring, über dem sich eine mehr oder weniger starke (für das Phenerythen charakteristische) violettblaue Zone bildet. Wendet man statt reiner Schwefelsäure gewöhnliche englische an, so entsteht unter dem Schwefelsäureniveau ein dritter grüner Farbenring, wahrscheinlich bedingt durch einen Eisengehalt der Schwefelsäure.

Ueber das Phenerythen bringt schliesslich Ed. Fabini [2]) noch ausführliche Mittheilungen. Danach soll dem Phenerythen, welches einen amorphen, geruch- und geschmacklosen resinoïden Körper darstellt, die Zusammensetzung $C_{30}H_{30}NO$ zukommen. F. spricht dasselbe als ein Chinonimidderivat an und zählt es den Parachromophorfarbstoffen zu. Es schmilzt bei 98° und ist in Carbolsäure mit prächtig rother, in Aether mit gelber, in Toluol, Aethylalkohol, Amylalkohol und Essigsäure mit bräunlichrother Farbe löslich; schwerer löslich ist es in Benzin und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. Phenerythenlösungen färben Pflanzen- und Thierfasern direct mit bräunlichrother Farbe und geben mit oxydischen Beizen keine Farblacke. Die Entstehung und Darstellung des Körpers lässt sich nach Fabini kurz in Folgendem zusammenfassen: Wirken Metalle auf ammonhaltige Carbolsäure ein, so entsteht zunächst ein chinonartiger Körper von schmutzigbrauner Farbe, welcher durch die darauffolgende Oxydation allmählich unter Einführung tinktogener Sauerstoffgruppen in das Phenerythen übergeht. Das Phenerythen ist eine schwache Base, deren Sulfat indigoblau ist, während das Nitrat rothe, das Chlorhydrat violettrothe Farbe besitzt. Andererseits geht das Phenerythen mit Silberoxyd und mit fixen Alkalien — aber nicht mit Ammoniak — salzartige Verbindungen ein. Platinchlorid, Goldchlorid und Pikrinsäure geben mit Phenerythen keine Fällungen. Durch Acetylirung entsteht ein Körper, welcher sich in schwach hellrothen Krystallwarzen ausscheidet. Auch der Phenerythenäthyläther ist aus den Silbersalzen dargestellt worden. Behandelt man Phenerythen in essigsaurer alkoholischer Lösung

---

1) Pharm. Post 1891, 185.
2) Pharm. Post 1891, No. 44; durch Pharm. Ztg. 1891, 701.

mit Zinkstaub, so entsteht die sehr leicht von Neuem oxydirbare Leukobase. Auch Phenylhydrazin wirkt in der Hitze entfärbend auf Phenerythen ein. Die Leukobase ist flüchtig und mit Phenylhydrazin in Kohlensäureatmosphäre destillirbar. Aus der Existenz dieser Leukobase ergiebt sich die Folgerung, dass roth gewordene Carbolsäure sich durch nascirenden Wasserstoff entfärben lassen müsse, welche sich als richtig erwiesen hat; durch Zutritt von Sauerstoff tritt die Rothfärbung jedoch schnell wieder ein.

Acidum carbolicum liquefactum. Auf die naheliegende *Verfälschung oder Vermischung der flüssigen Carbolsäure mit den Kresolen,* welche jetzt als rohe Carbolsäure in fast farbloser Waare zu billigem Preis im Handel zu haben sind, macht Th. Salzer [1]) aufmerksam. Solches Kresol lässt sich durch die schwierige Löslichkeit in Wasser erkennen und dürfte es sich empfehlen, die Prüfungsvorschrift des Deutschen Arzneibuches etwa in folgender Weise zu vervollständigen: „10 cc verflüssigte Carbolsäure dürfen von 2,3 cc Wasser nicht bleibend getrübt werden, sollen nach weiterem Zusatz weniger Tropfen Wasser eine trübe Mischung geben, welche dann mit nicht weniger als 135 cc und mit nicht mehr als 140 cc Wasser eine klare Lösung liefern muss.“ Dass diese Lösung neutral sei, wird nicht verlangt werden dürfen.

Desinfectionswerth der Carbolstreupulver. Edm. Swoboda [2]) theilt mit, dass von 7 seinerseits untersuchten Desinfectionspulvern nicht weniger als 3 überhaupt kein Phenol enthielten und nur 2,4 bis 3,8 % ätherischen Auszug lieferten. Bei den übrigen schwankte der Phenolgehalt von 2,3 bis 5,2 % und der Aetherextractgehalt von 11,7 bis 17,5 %. Die phenolfreien sowie das geringwerthigste der phenolhaltigen Präparate waren künstlich gefärbt. — Die Bestimmung des Aetherextracts erfolgt durch mehrstündiges Ausziehen von 20 g der Substanz im Soxhlet'schen Apparat mittels Aether in der Siedehitze. Zur Bestimmung der bromaddirenden Phenole benutzt Verf. folgendes Verfahren: 20 g Substanz werden mit 50 cc 20 %iger Kalilauge in einem etwa 1 Liter fassenden Kolben tüchtig durchgeschüttelt, die Flüssigkeit nach 10—15 Minuten langem Stehen zu 1 Liter aufgefüllt und gut durchgemischt. Nach weiterem $^1/_2$ bis 1 stündigen Stehen ist die Flüssigkeit geklärt, und es hat sich das vorhandene Theeröl an der Oberfläche derselben angesammelt. Es werden nun mittels Pipette etwa 50 cc aus der Mitte der klaren Flüssigkeit entnommen und hiervon die zuerst ablaufenden 25 cc zur Phenolbestimmung verwendet. Dieselbe erfolgt nach Koppeschaar in der bekannten Weise. Die Multiplication der von der Carbolsäure gebundenen Brommenge mit der Zahl 39,16 ergiebt direct den Procentgehalt der verwendeten 20 g Substanz an sog. activen Phenolen (? B.).

---

1) Ph. Ztg. 1891, 36, 158. 2) Chem.-Ztg. 1891, 1041.

Tribromphenol brachte Rademaker[1]) als Antisepticum unter dem Namen *Bromol* in den Handel. Es ist ein citronengelbes, leicht lösliches, nach Brom riechendes Pulver von süsslich-zusammenziehendem Geschmack (Tribromphenolbrom? B.). Anwendung mit Olivenöl oder Vaselin (1:29—1:9) zu Verbänden, auch in Substanz als Streupulver auf Wunden und Geschwüre. Innerlich bei Durchfall, Typhus in Gaben von 5—15 mg.

Chloralphenol entsteht beim Zusammenreiben gleicher Gewichtstheile von absolutem Phenol und Chloralhydrat; es stellt eine dickflüssige Masse von vorherrschend chloralhydratartigem Geruch dar, besitzt einen süsslich stechenden, sehr ätzenden Geschmack und erzeugt auf der Haut Entzündung und Blasen. Das spec. Gewicht des Chloralphenols beträgt nach Ed. Fabini[2]) 1,289 bei 20° C.; mit Alkohol, Essigsäure, Amylalkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Glycerin und Aether ist es in jedem Verhältniss unter Temperaturerhöhung klar mischbar. Petroläther und Petrolbenzin lassen sich mit dem Chloralphenol nicht mischen; es nimmt beim Schütteln mit Petroläther ein Achtel seines Volumens davon auf, ist aber fast unlöslich in diesem Körper. Unterschichtet man eine weingeistige Lösung des Chloralphenols mit H_2SO_4, so wird diese prachtvoll himbeer- bis bordeauxroth gefärbt. Behandelt man Chloralphenol mit H_2SO_4 auf einem Uhrglase, so erstarrt das Gemisch nach 24 Stunden zu einer violettgefärbten pflasterartigen Masse, die aus Metachloral und Phenylschwefelsäure besteht. Das Chloralphenol coagulirt Eiweiss, der Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich; aus dieser Lösung wird das Eiweiss durch Weingeist in Form von Flocken gefällt; geringe Mengen Weingeist werden indess ohne Trübung von dieser Lösung aufgenommen. Beim Eingiessen einer klaren Lösung des Eiweiss in Chloralphenol in Wasser scheidet sich das Eiweiss in Form einer Emulsion aus. Erhitzt und angezündet brennt das Chloralphenol mit stark russender, grün gesäumter Flamme; durch Salpetersäure wird es zerlegt.

Chlorphenole als Desinficiens und Antisepticum. Man bereitet dieselben nach einem englischen, Hargreaves[3]) ertheilten Patent durch Behandlung von Phenolen (wie Carbolsäure oder Kresol) mit Chlor, wobei die Temperatur zweckmässig zwischen 38 bis 82° C. gehalten wird. Salze der Chlorphenole werden erhalten, indem man die fertigen Chlorphenole mit Alkalien und Erdalkalien combinirt oder die Phenole in Gegenwart von Wasser mit Hypochloriden versetzt, oder durch ein Gemisch des Phenols mit dem Alkali oder Erdalkali in Gegenwart von Wasser Chlor leitet.

Das *Chlorphenol* hält Passerini[4]) in Form von Inhalationen für das beste der bisher gegen Lungentuberkulose versuchten Mittel.

Ueber das *chemische Verhalten der Phenolglycerolate;* von

---

1) durch Pharm. Post 1891, 132. 2) Pharm. Post 1891, 261.
3) durch Pharm. Centralh. 1891, 361. 4) Zeitschr. f. Therap. 1891, 168.

Ed. Fabini [1]). Carles hat auf die eigenthümliche Verschiedenheit der ätzenden Wirkung des Phenols hingewiesen, je nachdem es in Wasser oder stark wasserhaltigen oder aber in möglichst wasserfreien Körpern gelöst wird, und fand, dass Phenol, in Glycerin oder starkem Weingeist gelöst, an ätzender Eigenschaft bedeutend verliert, dass dieselbe aber sogleich auftritt, wenn die betreffenden Lösungen mit Wasser (auch in geringer Menge) versetzt werden. Den Grund dieser auffallenden Erscheinung sucht Carles in der Annahme, dass das Phenol sich mit Alkoholen zu einer losen Verbindung vereinigt, die durch Wasser sehr leicht verseift wird. Verfasser kann die Beobachtung von Carles bestätigen, erklärt indess die verschiedenartige Aetzwirkung des Phenylglycerolats dadurch, dass das Glycerin (Alkohol) als wasserentziehender Körper die Applicationsstelle sofort „trocken" legt, d. h. die Hautfeuchtigkeit absorbirt; wird durch Wasserzusatz dem Glycerin (Alkohol) diese Fähigkeit benommen, so äussert sich die ätzende Wirkung des Phenols. Gegen Reagentien verhalten sich die Phenolglycerolate folgendermaassen: alle diese Glycerolate geben beim Eintröpfeln einer schwachen Eisenchloridlösung (1:200) entsprechend ihrem Phenolgehalte eine mehr oder weniger starke violette Farbe, die beim Umschütteln in schmutzig gelbgrün übergeht; beim Ausführen des Versuches mit Phenolglycerolat ist jede Bewegung zu vermeiden, da die Reaction durch Glycerin gestört wird. Ferner tritt diese Reaction in 4 %ig. Glycerolat nicht mehr auf. Die Glycerolate mit über 4 %igem Phenolgehalt coaguliren Eiweiss und fällen Leimlösung sofort. Das 4 %ige Glycerolat fällt weder sirupdicke Leimlösung und trübt Eiweisslösung erst nach 20 Stunden. Während wässerige Phenollösung (4 %ige) mit einigen Tropfen ammoniakalischer Kuprisulfatlösung sofort eine grüne Trübung von Cupferphenylat giebt, tritt diese Reaction bei einem Glycerolat von gleicher Stärke nicht auf; in stärkeren (namentlich in 30 bis 50 %igen) Phenolglycerolaten geht die Phenylatbildung leicht vor sich. Das Glycerin hemmt also die Coagulation des Eiweisses und verhindert in einem gewissen Verhältniss zum Phenol die Bildung von Metallphenylat.

Medicinisch verwerthbare neue Derivate von Phenolen. F. von Heyden Nachf. [2]) haben ein Verfahren zur Darstellung von geruch- und geschmacklosen, neutralen, die Schleimhäute nicht angreifenden Stoffen aus ätherischen Oelen zum Patent angemeldet, welches darin besteht, dass die hydroxylhaltigen Körper derselben, die Phenole, in Carbamate (Carbaminsäureester) und Carbonate übergeführt werden. Dem Organismus einverleibt, spalten sich diese Derivate in Ammoniak bezw. Kohlensäure und die wirksamen Hydroxylkörper, welche aber sofort absorbirt werden — so nimmt es wenigstens die Patentschrift an — und daher ebenso wenig giftig wirken können, wie das aus dem Salol im Organismus sich abspaltende Phenol. Weiterhin haben die

1) Pharm. Post 1891, 245. 2) Pharm. Centralb. 1891, 553.

Erfinder noch an Stelle des salicylsauren Methyls (des Gaultheriaöls) auch das salicylsaure Aethyl in Carbonat verwandelt und einen Körper der Zusammensetzung (C_6H_4.$COOC_2H_5$.O———)$_2$CO erhalten. An Stelle des Guajakols und Kreosols wurde das Kreosot des Deutschen Arzneibuches in Carbonat verwandelt. Für das in solcher Weise erhaltene Kreosotcarbonat kann natürlich eine chemische Formel nicht aufgestellt werden, da das Kreosot des Arzneibuches ein Gemisch aus Guajakol, Kreosol und anderen Phenolen repräsentirt. Das Kreosotcarbonat ist dementsprechend ein Gemisch, welches neben Guajakolcarbonat auch Kreosolcarbonat und Phenolcarbonate enthält; seine chemische und physikalische Beschaffenheit wechselt je nach dem verwendeten Kreosot. Man erhält flüssiges bis halbfestes Kreosotcarbonat, welches in seinen übrigen Eigenschaften dem Guajakolcarbonat gleicht, nämlich unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether ist und im Organismus das freie Kreosot regenerirt. Ferner haben die Erfinder die hydroxylhaltigen Körper auch in die Alkylcarbonate umgewandelt, z. B. Eugenol in methylkohlensaures Eugenol C_6H_3.C_3H_5.OCH_3.$OCOOCH_3$, um Arzneistoffe zu erhalten, welche die gleichen, oben geschilderten Vorzüge besitzen. Die so erhaltenen Stoffe sind bei mittleren Temperaturen flüssig und eignen sich deshalb zu Injectionen, welche mit den festen Carbonaten und Carbamaten schwierig auszuführen sind. Es wurden dargestellt: methylkohlensaures Eugenol (flüssig; Sdp. 270—275°); äthylkohlensaures Eugenol (Schm. 26—27°; Sdp. 295—298°); methylkohlensaures Guajakol (flüssig; Sdp. 255—260°); äthylkohlensaures Guajakol (flüssig; Sdp. 265—270°); methylkohlensaures Kreosol (flüssig; Sdp. 266—272°); äthylkohlensaures Kreosol (flüssig; Sdp. 278 bis 283°); methylkohlensaures Carvacrol (flüssig; Sdp. 258°); äthylkohlensaures Carvacrol (flüssig; Sdp. 266—268°); methylkohlensaures Gaultheriaöl (flüssig; Sdp. 275—278°); äthylkohlensaures Gaultheriaöl (flüssig; Sdp. 282—283°); methylkohlensaures Aethylsalicylat (flüssig; Sdp. 285—290°); äthylkohlensaures Aethylsalicylat (flüssig; Sdp. 298—303°). — Die Darstellung der oben aufgeführten Stoffe erfolgt durch Einwirkung von Chlorameisensäureester auf die betreffenden hydroxylhaltigen Körper oder auf deren Salze in festem oder gelöstem Zustande. Als Beispiel möge die Darstellung von Eugenolmethylcarbonat dienen. Eine Mischung von 1 Mol. Eugenol (49,2 kg) mit 150 Liter Alkohol wird mit der wässerigen Lösung von 1 Mol. (12 kg) chlorkohlensaurem Methyl versetzt. Man schüttelt kräftig durch, scheidet sodann durch Wasserzusatz ein Oel ab, welches mehrmals mit verdünnter Natronlauge und zuletzt mit Wasser gewaschen, hierauf getrocknet und rectificirt wird.

Ueber die *desinficirende Wirkung der Kresole;* von H. Hammer[1]).

Das Lysol, seine Darstellung, Eigenschaften und Prüfung; von

1) Prager med. Wochenschr. 1891, No. 17 u. Pharm. Centralh. 1891, 282.

G. A. Raupenstrauch[1]). In einer Einleitung giebt Verfasser eine Zusammenstellung der verschiedenen Versuche, die gemacht worden sind, um die rohen Theeröle z. B. die unter dem Namen „rohe Carbolsäure" in den Handel kommenden Präparate zu billigen und doch recht wirksamen desinficirenden Mitteln zu verarbeiten.

So sind unter Anderem die Versuche von Laplace erwähnt, welcher durch Behandeln der rohen Carbolsäure ein in Wasser lösliches Product von hervorragender desinficirender Wirkung erhielt. Angeführt ist ferner eine Anzahl von Präparaten, z. B. das Kreolin, das Kresolin, Little soluble Phenyle, die aus dem gleichen Bestreben, die Theeröle besser vertheilbar und für die Verwendung geeigneter zu machen, hervorgegangen sind. Von diesen angeführten Producten haben besonders die Kreoline (Englisches und Artmann'sches Fabrikat), die beide beim Vermischen mit Wasser Emulsionen geben, wenngleich sie auch von Natur aus grundverschiedene Körper sind, grosse Verwirrungen angerichtet. (Bei dem englischen ist eine Harzseife, bei dem Artmann'schen das Alkalisalz der Sulfonsäuren von Kohlenwasserstoffen das emulgirende Agens.) Im Anschluss an diese sowie einige weitere Notizen z. B. über das Sapocarbol. von Schenkel etc. bespricht Verfasser die verschiedenen Versuche, welche er unternommen, um die verschiedenartigen Fractionen der Theerdestillation auf einfache Weise besser vertheilbar resp. wasserlöslich zu machen. Hierbei ging er von Harzen beziehungsweise Gummiharzen aus, verseifte diese mit wässerigem Aetzkali unter Zusatz von Alkohol und vermischte die entstandene Seife mit Theerölen von verschiedenstem Gehalt, wodurch eine mehr oder weniger leichte Löslichkeit der Harzseifen im Theeröle erzielt wurde. Auch diese so gewonnenen Harzseifen zeigten beim Vermischen mit Wasser Emulsionsbildung.

Das Verfahren nun, welches vom Verfasser zur *Darstellung wasserlöslicher Theeröle* eingeschlagen wurde, bestand darin, die Theeröle in einem fetten Oele zu lösen und diese Lösung mit einer zur Verseifung des fetten Oeles nöthigen Menge Alkali in wässriger Lösung unter Zusatz von etwas Alkohol auf dem Wasserbade zu erwärmen. Die so resultirende Flüssigkeit erwies sich selbst nach Verjagen des grössten Theiles des Alkohols als in jedem Verhältniss in Wasser löslich. Es gelang so reine Kohlenwasserstoffe, phenolhaltige Theeröle, reine Kresole vollständig wasserlöslich zu machen. Bei phenolreichen Theerölen vollzog sich die Verseifung des fetten Oeles auch ohne Anwendung von Alkohol, es wirken die Phenole hierbei als Lösungsmittel und fördern als solches den Verseifungsprocess. Anstatt der oben erwähnten fetten Oele wurden auch Harze verwendet, doch sind die hierbei sich ergebenden Präparate nur bis zu einem Gehalt von etwa 15—20 % an kohlenwasserstoffreichem Theeröl in Wasser

1) Arch. Pharm. 1891, 229, 197.

löslich, während andernfalls Emulsionen entstehen. Eine weitere Frage, ob durch die mitgetheilte Behandlung die desinficirende Wirkung der Theeröle erhalten bliebe, konnte bejaht werden und zwar erwies sich nach Versuchen von Dr. Gerlach die Fraction der Theeröle zwischen 190—210° als die wirksamste. Durch Versuche konnte ferner dargethan werden, dass in Gemischen von Theerölen mit Seife sich die Wirkung der einzelnen Bestandtheile nicht nur summirt, sondern förmlich multiplicirt. Dies eben Gesagte gilt besonders von einem in den Handel gebrachten Repräsentanten derartiger Theeröle, dem Lysol, das als geschätztes Desinficiens eine ausgedehnte Verwendung findet.

Ueber die *Eigenschaften des Lysols* berichtet nun der Verf. wie folgt: Das Lysol bildet eine braune ölartig aussehende, klare Flüssigkeit von schwach aromatischem, kreosotartigem Geruch. Lysol und Wasser sind in jedem Verhältniss löslich (bei kalkhaltigem Wasser tritt infolge der Bildung von Kalkseife geringe Trübung ein). Die wässrige Lösung des Lysols fühlt sich seifig an, schäumt beim Waschen und wirkt viel besser reinigend als Seife.

Mit Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol ist Lysol in jedem Verhältnisse klar mischbar. Die beiden letzten Mischungen bleiben ebenso wie eine Mischung von Lysol mit Glycerin auf Wasserzusatz klar.

Mit Aethyläther mischt sich das Lysol bis etwa zur zehnfachen Menge seines Volumens, weiterer Zusatz von Aether giebt Trübung.

Petroläther, Benzin und Petroleum geben gleichfalls klare Mischungen und bleiben diese Lösungen selbst bei Zusatz eines gleichen Volumens Wasser noch klar. In Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist das Lysol ebenfalls in jedem Verhältniss löslich, Wasserzusatz zu den ersten beiden Lösungen erzeugt Emulsion, bei Chloroformlösung Niederschlag. Infolge der Eigenschaft des Lysols, in wässriger Lösung Fett emulgiren zu können sowie seines grossen Lösungsvermögens gegenüber verschiedenen Substanzen wird es geeignet zum Abwaschen von Möbeln, Boden etc. in Krankenzimmern.

Instrumente von Metall, wie Messer, Scheeren können tagelang in Lysollösung liegen, ohne auch nur im geringsten blind zu werden.

Die Reaction des Lysols ist neutral, jedoch muss die Reaction in alkoholischer Lösung mit Phenolphtaleïn (Lackmus ist bei Lysol zur Bestimmung der Reaction ungeeignet) vorgenommen werden, da sonst durch das Wasser aus der neutralen Seife basische und saure Seife gebildet wird. Wie Versuche von Engler dargethan, ist das Lysol frei von einem Ueberschuss von Aetzkali und enthält die Kresole in freiem ungebundenen Zustande.

Nach Angaben von Schottelius ist das Lysol ein neues, äusserst wirksames Desinficiens, das der Carbolsäure und dem Kreolin an antimycotischer Kraft überlegen ist. Ein Gleiches

fand Gerlach, der es zur Desinfection der Hände, zum Keimfreimachen infectiöser Sputa und Stühle und zum Besprengen der Wände empfiehlt, da es überdies von den zu gleichem Zwecke dienenden Mitteln das ungiftigste und dabei doch relativ wirksamste Präparat ist.

Den verschiedenen Anforderungen, welche Schottelius an ein gutes Desinficiens stellt, genügt aber das Lysol in jeder Hinsicht, da es sich erstens in allen Concentrationsgraden als klare Lösung erhält, somit die günstigsten Bedingungen für die Art der Verteilung bietet, ferner in bezug auf seine zeitliche Einwirkung entschieden die Carbolsäure wie das Kreolin an antimycotischer Kraft übertrifft. (0,3 g Lysol auf 100 g Flüssigkeit reichen hin, in Zeit von 15—20 Minuten Spaltpilze in allen Entwicklungsformen zu vernichten.) Wenngleich nun auch die Resultate, welche bezüglich der Abtötung von Milzbrandbacillen von verschiedenen Forschern angestellt worden sind, sich als nicht ganz übereinstimmend erweisen, so geht doch aus den diesbezüglichen Untersuchungen hervor, dass das Lysol der Carbolsäure, wenn auch bei Typhusbacillen und Cholerabacterien nicht um vieles, so bei Milzbrandbacterien, Dyphteriebacillen und Rotzbacillen um das etwa Drei- bis Sechsfache überlegen ist.

Gründe, die besonders für die Anwendung des Lysols von Seiten des Laienpublicums nicht zu unterschätzen sind, beruhen neben der hohen desinficirenden und desodorisirenden Wirkung dieses Präparates in der relativ geringen Giftigkeit und den reinigenden Eigenschaften, welche das Lysol vor den sonst gebräuchlichen Desinfectionsmitteln auszeichnen.

Bei der *Prüfung des Lysols,* das, nebenbei gesagt, nicht ein chemisches Individuum, sondern ein Gemisch darstellt, sind nachfolgende Punkte zu berücksichtigen.

Durch die neutrale Reaction wird erkannt, dass die zur Verseifung des fetten Oeles entsprechende Menge Aetzkali die richtige ist, sowie dass die Kresole, die wirksamen Bestandtheile des Lysols in freiem, ungebundenem Zustande in dem Präparate enthalten sind. Die Wasserlöslichkeit bietet ferner einen Anhalt für die vollständige Verseifung des fetten Oeles. Für die Beurtheilung der Gleichmässigkeit des Lysols handelt es sich in der Praxis nun hauptsächlich um die Bestimmung der Kresole und des Wassergehaltes.

Zu beiden Bestimmungen lassen sich nun verschiedene Wege einschlagen, Verfasser giebt darüber kurze Angaben und beschreibt schliesslich diejenige Methode, welche nach seinen Erfahrungen sich als am einfachsten und sichersten erwiesen hat. Er misst zu diesem Zwecke 100 cc Lysol in einem 300 cc fassenden Kölbchen ab, vermittelt das ruhige Sieden durch einen eingesetzten Holzstab und destillirt mit Benutzung eines Messcylinders als Vorlage auf dem Sandbade. Bei etwa 100° geht das Wasser mit etwas Oel über, es erfolgt dann ein plötzliches Steigen des Thermometers auf 187°. Der bis zu dieser Temperatur übergehende Antheil ist

nur ganz gering, ein Beweis für die Abwesenheit wesentlicher Mengen von Carbolsäure in dem Präparate.

Die Hauptmenge des Oeles destillirt zwischen 190 und 200° (Siedepunkt der Kresole 188—201°). Wenngleich schon bei 110° noch nicht die gesammte Menge der im Präparate enthaltenen Phenole übergegangen, so empfiehlt es sich doch bei dieser Temperatur die Destillation zu unterbrechen, da die sonst erfolgende Zersetzung der Seife die weitere Prüfung des Destillates erschweren würde.

Man notirt nun die Menge des Gesammtdestillates (Wasser und Oel), sättigt den wässrigen Theil mit Chlornatrium, lässt absitzen und liest schliesslich die Gesammtmenge des Oeles ab. Die Menge des abgeschiedenen Oeles darf bei Anwendung von 100 cc Lysol nicht weniger als 45 cc betragen. Die Differenz zwischen der Oelmenge und dem notirten Gesammtdestillat ergiebt den Wassergehalt des Lysols. Zur Prüfung auf einen Kohlenwasserstoffgehalt wird das Oel mittelst Chloroform und Aetzkali auf die characteristische Phenolreaction untersucht.

W. Lenz[1]) berichtet über *Darstellung und Eigenschaften und desinficirende Wirkung des Lysols* (s. auch Jahresber. 1890, 341) unter Bezugnahme auf die Patentschrift No. 51129 und die Mittheilungen Raupenstrauch's. Die Controle über gleichmässige Beschaffenheit und Wirksamkeit lässt sich leicht durch eine Untersuchung ausüben, zu welcher C. Engler auf Grund des von Raupenstrauch ausgearbeiteten Verfahrens folgende einfache Anleitung gegeben hat: „Das Lysol ist eine braune, ölartig aussehende, klare Flüssigkeit von kreosotartigem, nicht unangenehmem Geruch, mit einem Gehalt von nicht weniger als 50 % Phenolen (Kresolen), vom Siedepunkt 187—210°, mit destillirtem Wasser zu einer klaren, beim Waschen seifig schäumenden Lösung mischbar, klar löslich auch in Alkohol, Petroleum oder Benzin, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Glycerin. Eine Lösung von 1 cc Lysol in 10 cc Alkohol darf nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleïnlösung nicht geröthet werden. Werden 100 cc Lysol in einem etwa 300 cc fassenden Kölbchen mit eingesetztem Thermometer bei vorsichtig gesteigerter Hitze einer Destillation unterworfen, so betrage der wässrige Theil des Destillates nicht mehr als 15 cc, die bis 210° C. überdestillirende Menge des Oeles, von der wässrigen Schicht nach Zusatz von etwas Chlornatrium ablesbar getrennt, nicht weniger als 45 cc. Ein Tropfen dieses Oeles, mit 1 cc Chloroform und einem Stückchen Aetzkali erwärmt, geben eine intensiv rothe Farbe. Werden 10 cc des öligen Destillates mit 100 cc einer 8 %igen Natronlauge unter Zusatz von 10 cc Petroläther vermischt, so betrage die Volumzunahme des letzteren nicht mehr als 0,5 cc."

Ueber *Nachahmungen des Lysols* berichtete van Ledden-Hulsebosch[2]).

1) Ph. Ztg. 1891, 36, 493.
2) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 547 u. Ph. Ztg. 1891, 36, 636.

Zur *Geschichte des Sapocarbols, Kreolins und Lysols* veröffentlicht J. Schenkel[1]) eine Mittheilung, welche in erster Linie den Zweck hat, ihm bezw. der Chemischen Fabrik Eisenbüttel die Priorität der Erfindung bezw. Darstellung in Wasser leicht löslicher Theeröle und Kresole zu sichern, da im Juni 1884 zuerst von jener Fabrik Lösungen von Seife in Theerölen unter dem Namen Sapocarbol I und II in den Handel gebracht worden seien. Bemühungen, auf die Darstellung dieser Präparate ein Patent zu erlangen, seien abgewiesen worden. Die erste Erwähnung des Sapocarbols befindet sich in Pharm. Centralh. 1884, p. 290; dieselbe ist von Hermann Hager. Das im Sommer 1887 aufgetauchte Pearson'sche bezw. Jeyes'sche Kreolin erklärt Schenkel für völlig identisch mit Sapocarbol II und das Artmann'sche Kreolin, welches 1888 erschien, für eine Lösung von sulfonirten Theerölen in carbolfreiem neutralen Theeröl. Das Verfahren endlich, welches Damann im Mai 1890 patentirt erhielt und welches in der Darstellung einer Lösung von Seifen in Theerölen gipfelt (das Lysol der Firma Schülke & Mayr) ist nach Schenkel völlig identisch mit Eisenbüttler Sapocarbol I, dessen Patentirung seinerzeit abgewiesen worden war.

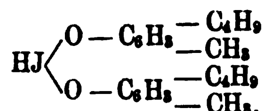
Solutol und Solveol. Die auf verschiedenen Wegen angestrebte Löslichmachung der in der Rohcarbolsäure enthaltenen Kresole lässt sich bekanntlich u. A. dadurch erreichen, dass man anstatt reinen Wassers Lösungen gewisser Salze verwendet. Je nachdem das Product zur medicinischen oder zur groben Desinfection dienen soll, kommen verschiedene Salze in Anwendung. Solche Producte, welche die Firma Dr. F. v. Heyden[2]) in Radebeul in den Handel bringt, sind das Solutol und das Solveol. Ersteres dient der groben Desinfection und besteht aus dem durch Kresolnatrium löslich gemachten Kresol. Es enthält in 100 cc 60,4 g Kresol und zwar $^1/_4$ als freies Kresol und $^3/_4$ als Kresolnatrium. Rohsolutol enthält noch Beimengungen von Pyridin und Kohlenwasserstoff, Solutolum purum ist davon befreit. Wegen seiner alkalischen Reaction ist jedoch auch das letztere zum chirurgischen Gebrauche nicht verwendbar. Diesem Zwecke dient das bereits früher erwähnte Solveol. Dasselbe bildet eine neutrale durch kresotinsaures Natrium bewirkte concentrirte Kresollösung. Beide Substanzen sollen energisch desinficirende Wirkung besitzen und nach Hammer (Arch. f. Hyg., Heft 12) sollen zu chirurgischen Zwecken 0,5 %ige Solveollösungen genügen. Dieselben sollen nach diesem Autor auf Bacterien energischer wirken als 2,3 %ige, selbst 5 %ige Carbollösungen.

Ueber *Europhen,* einen neuen Jodoformersatz; von F. Goldmann[3]). Durch Einwirkung von Jod auf Phenole in alkalischer Lösung lässt sich eine Reihe von Jodderivaten darstellen, welche

---

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, No. 21. 2) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1891, No. 35 durch Pharm. Ztg. 1891, 799.
3) Pharm. Ztg. 1891, 36, 440.

bislang nur als amorphe, meist schwach gefärbte Niederschläge erhalten wurden, so das Dithymoldijodid (Aristol) aus dem Thymol. Ein weiteres derartiges Product ist das Europhen (Isobutylorthokresoljodid), dessen Darstellung den Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. in Elberfeld patentirt wurde. Man gewinnt zunächst Isobutylorthokresol, welches durch Einwirkung von Isobutylalkohol auf o-Kresol in Gegenwart von Chlorzink bei höherer Temperatur erhalten wird, und lässt auf dessen alkalische wässerige Lösung Jod in Jodkalium einwirken. Das Europhen fällt hierbei als gelber amorpher Niederschlag aus und wird nach dem Abfiltriren und Auswaschen bei gewöhnlicher Temperatur unter Lichtabschluss getrocknet. Das Europhen enthält 27,6 % Jod, was ziemlich genau dem Verhältniss 1 Atom Jod zu 2 Mol. Isobutylkresol entspricht. Die Konstitutionsformel nimmt Goldmann unter Vorbehalt wie folgt an:



Das Europhen ist harzig beim Anfassen und haftet auf der Schleimhaut, auf Wunden und der intakten Haut ebenso fest wie das Aristol und viel leichter als das Jodoform; es riecht specifisch aromatisch, an Kresol und Safran erinnernd. Es ist in Wasser und Glycerin unlöslich, leicht löslich in Alkohol (bis zu 30 %), Aether, Chloroform (zu gleichen Theilen), Collodium und Traumaticin sowie in fetten Oelen; durch Anreiben in der Kälte lässt sich leicht eine 25 %ige Lösung in Olivenöl herstellen. Dieselbe muss behufs subcutaner Anwendung zuvor filtrirt werden, weil unter Umständen ein Gelatiniren eintreten könnte, gewöhnlich aber ein Rückstand bleibt, welcher — suspendirt gehalten — die Kanüle verstopfen würde. Dieser Bodensatz, welcher sich auch in der Alkohol-, Aether- und Chloroformlösung bildet, besteht aus einer wasserlöslichen, organischen, in den vorgenannten Stoffen unlöslichen Jodverbindung; eine filtrirte Lösung in Oel bleibt auch für längere Zeit vollständig klar. Der Menge nach lässt sich diese Jodverbindung aus dem Rückstande bestimmen, welcher beim Auflösen des Europhens in Aether entsteht, noch einfacher, wenn man das Pulver mit Wasser anreibt und möglichst schnell mit nicht zu kleinen Mengen Wasser durchschüttelt; jedoch muss hierbei mit ausserordentlicher Schnelligkeit gearbeitet werden und zwar deshalb, weil sich in Berührung mit Wasser nach einem gewissen Zeitraume immer wieder diese lösliche Jodverbindung bildet. Dieselbe ist demnach auch im trockenen Europhen enthalten. Es scheint die Annahme berechtigt zu sein, dass das Europhen beim Zusammentreffen mit Wasser (Wundsekreten) langsam geringe Mengen Jod abgiebt, welche sofort wieder gebunden werden und dadurch die lösliche Verbindung bilden; auch ist vielleicht auf diese Bildung in statu nascendi der Hauptantheil der Wirkung des Europhens zurückzuführen. Dasselbe enthält

ferner sehr kleine Mengen von freiem Jod (0,03 % im Mittel). Durch Lösen des Präparats in Alkohol und Wiederausfällen mit Wasser wird allerdings ein in der Farbe helleres und absolut jodfreies Product erhalten; jedoch resultirt aus dieser Behandlung ein Körper, welcher mit Wasser die lösliche Verbindung nicht mehr giebt, auch bei Behandlung mit Jodkali kein Jod abspaltet. Gegen Bacterien verhält er sich gleichfalls anders, denn während Europhen den B. Finkler und Cholera, Milzbrand und Tetragenus, Staphylococc. aur. Friedländer und B. prodigios. in der Entwicklung theils hemmt, theils dieselbe ganz aufhebt, ist das Verhalten des aus Alkohol mit Wasser ausgeschiedenen Products den obengenannten Bacterien gegenüber indifferent. Alle Culturen mit diesem Producte bestreut wachsen auf Agar-Agar in gleicher Weise wie die Controlproben. — Wird Europhen per os gereicht, so ist die Spaltung eine sehr geringe; bei subcutaner Application von in Oel gelöstem Jod ist die Ausscheidung von Jod eine nicht viel höhere. — Der unverbrennbare Rückstand ist in Rücksicht darauf, dass das Europhen nicht durch Umkrystallisiren oder Umlösen gereinigt werden kann, ein sehr geringer, nämlich 0,15 %; die Asche enthält keine Spur eines Jodalkalis. Zur vollkommenen und schnellen Veraschung muss die Kohle wiederholt mit Wasser angefeuchtet werden; bei Nichtbeachtung dieser Vorsicht gelangt man zu dem Irrthum, etwas als Jodalkali anzusehen, was kein Jodalkali ist. Der Schmelzpunkt des Europhen ist kein glatter (darnach liegt wohl kein einheitlicher Körper vor! B.). Bei etwa 70° sintert das Product zusammen, verflüssigt sich nach und nach, bis es bei etwa 110° zu einer durchsichtigen braunen Flüssigkeit geschmolzen ist. Das Europhen ist ein leicht zersetzlicher Körper. Die Lösung in Alkohol spaltet langsam kleine Mengen von Jod ab, die mit der Zeit schrittweise zunehmen. Etwas grösser ist diese Jodabspaltung in Aether. Wird Europhen mit irgend einem Fette und Stärke gemischt, so tritt Zersetzung ein, die von Stunde zu Stunde zunimmt, bis schliesslich die Pasta eine schwarzblaue Farbe angenommen hat. Beschleunigung erfährt dieselbe unter Hinzufügen einiger Tropfen Wasser. Es sind also alle Mischungen, welche Stärke enthalten, so z. B. die Zinkamylumpasta, ferner Mischungen mit Metalloxyden (Zinkoxyd, Quecksilberoxyd) und Quecksilbersalzen zu vermeiden; dagegen verhält sich das Europhen Talcum gegenüber indifferent; auch die einfachen Mischungen mit Fett, Vaselin oder Lanolin sind sehr lange haltbar. Insbesondere sind Mischungen mit Lanolin zu empfehlen, da dieser Salbenkörper eine grössere Menge Wasser aufnimmt und eine dauernde Bildung der löslichen Jodverbindung begünstigt. Für die Herstellung von Europhenverbandstoffen findet die alkohol-ätherische Lösung Verwendnng; jedoch ist aus schon erwähnten Gründen schnelles Arbeiten erforderlich. Bei Bereitung von Vaginalkugeln und Suppositorien ist das Europhen in etwas Mandelöl zu lösen, unzulässig ist Lösung in Alkohol oder Aether Alle Lösungen sind in der Kälte anzufertigen. — Ebensowenig

wie das Jodoform vernichtet das Europhen die Mikroorganismen, sondern macht lediglich den Nährboden für das Wachsthum der Spaltpilze ungeeignet und verhindert damit die Bildung der Stoffwechselproducte. Vor dem Jodoform hat das Europhen den Vorzug einer relativen Geruchlosigkeit und des Fehlens toxischer Erscheinungen; hierzu tritt noch als beachtenswerthes Moment seine geringe specifische Schwere, welche es ermöglicht, mit einem Theile Europhen eine ebenso grosse Wundfläche zu bestreuen als mit 5 Theilen Jodoform, während in seinem Wirkungswerthe ein Volumen der letzteren gleich ist einem Volumen des Europhens.

Ueber das *o-Kreosoljodid,* welches, wie dessen Isobutylderivat (Europhen), von den Elberfelder Farbenfabriken hergestellt wird, berichtet Petersen [1]) aus dem Ambulatorium für Nasen-, Rachen- und Kehlkopfkranke von Seifert in Würzburg Folgendes. Das Präparat ist ein feines, leicht zersteubbares Pulver von gelber Farbe und ziemlich starkem, nicht eben angenehmem Geruch; es ist in Alkohol, Aether, Chloroform, besonders aber in fetten Oelen sehr leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich. Beim Verreiben mit den Fingern bekommt man, wie beim Aristol das Gefühl, als ob man es mit einem harzigen Körper zu thun hätte. Das Pulver bleibt sehr fest an Händen und Instrumenten hängen, so dass man beide nur mit Alkohol rein bekommen kann. Das o-Kresoljodid hat sich als ein Jodpräparat erwiesen, von welchem, in den Organismus aufgenommen, nur ganz minimale Mengen Jod abgespalten werden, so dass man auch bei reichlicher und lange Zeit fortgesetzter Anwendung des Kresoljodids Vergiftungserscheinungen nicht zu fürchten hat. Bei den Krankheitsformen der Nase, die auf einer Vermehrung der Sekretion beruhen, hat sich das Kresoljodid als ein sehr gutes, sekretionsverminderndes Mittel bewährt. Bei jenen Krankheitsformen, die auf einer Verminderung der Sekretion beruhen, haben wir mit dem Kresoljodid in Form von Salbentampons eine äusserst befriedigende, sekretanregende Wirkung erzielt, so dass das Mittel für obengenannte Erkrankungen der Nase entschieden eine Bereicherung unseres Arzneischatzes darstellt und für weitere Versuche nur angelegentlichst empfohlen werden kann.

Phenacetin. Ueber eine interessante *Reaction des p-Phenetidins und Phenacetins;* von L. Reuter [2]). Derselbe berichtete zunächst über die Einwirkung von Chloralhydrat auf unreines Phenacetin. Eine Lösung von 0,5 g Phenacetin in 2,5 g bei Wasserbadtemperatur geschmolzenen Chloralhydrats war klar und farblos, wenn absolut reines p-phenetidinfreies Phenacetin vorlag und wenn die Lösung nicht länger als 2—3 Minuten der Wärme des Wasserbades ausgesetzt war. Enthielt das Phenacetin dagegen auch nur Spuren von p-Phenetidin, so färbte sich die Schmelze je nach der vorhandenen Menge desselben sofort mehr oder minder

1) Münch. med. Wochenschr. 1891, No. 30 durch Pharm. Ztg. 1891, 495. 2) Pharm. Ztg. 1891, 36, 185.

intensiv violett, roth-violett bis blau-violett. p-Phenetidinfreies Phenacetin andererseits, welches beim Erwärmen mit Chloralhydrat während 5 Minuten farblos blieb, färbte sich bei längerer Digestion rosa. Das Chloralhydrat kann demnach einerseits zum Nachweis von Spuren p-Phenetidin im Phenacetin, andererseits zur Identificirung des letzteren dienen. Noch mit 0,00033 g p-Phenitidin tritt nach und nach schon in der Kälte (solange das Chloralhydrat noch flüssig ist), rascher bei ganz kurzem, nur minutenlangem Erwärmen im Wasserbade eine deutlich violette Farbenreaction ein, bei 0,00066 sofort intensive Färbung. Aber nicht nur mit Chloralhydrat in Substanz, sondern auch mit einer 50 %igen wässrigen Lösung desselben reagirt das p-Phenetidin sehr scharf. — Eine weitere Mittheilung desselben Verfassers betrifft die *physiologische Wirkung des p-Phenetidins.* Dass letztere Verbindung diejenige Verunreinigung vorstellt, welche zu den mehrfach beobachteten Nebenwirkungen des Phenacetins Veranlassung giebt, konnte durch Versuche, welche im Verein mit Dr. med. Braatz und Dr. med. Heuck angestellt wurden, festgestellt werden. Das p-Phenetidin ist ein Gift, welches — längere Zeit in sehr kleinen Dosen genommen — schwere Nervenerkrankungen (Nephritis mit Albuminurie) hervorruft. Versuche an Thieren ergaben, dass bei täglicher Einführung von 1 Tropfen p-Phenetidin per os in den Magen von Kaninchen schon nach einigen Tagen Albuminurie auftrat. Ein Kaninchen, welchem 10 Tropfen p-Phenetidin auf einmal per os eingeführt wurden, starb an den Folgen des sofort nach der Einführung auftretenden Kollapses. Meerschweinchen dagegen, welchen subcutan 2,5 g p-Phenetidin injicirt wurden, blieben am Leben. — Eine dritte Mittheilung bespricht die *Einwirkung von Chloralhydrat auf p-Phenetidin.* Tropft man letzteres in geschmolzenes Chloralhydrat ein, so tritt sofort eine sehr starke Färbung des p-Phenetidins auf, welche bei weiterem Zusatz desselben immer intensiver wird. Giesst man das Reactionsproduct in viel kaltes Wasser, so färbt sich dasselbe intensiv violettblau und es scheidet sich gleichzeitig eine schmierige, dunkle Masse ab, welche sich zwar unter Beihülfe von Chloralhydrat ziemlich in Wasser löst, ohne dieses aber darin so gut wie unlöslich ist. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich daher nach Beseitigung des Chloralhydrates die grösste Menge des Farbstoffes ab; immerhin bleibt das Filtrat noch intensiv violett-roth gefärbt, da die Intensität des Farbstoffes eine sehr grosse ist. Der aus 1 g p-Phenetidin erzeugte Farbstoff vermag noch 40000 Th. Wasser zu färben, ohne damit die äusserste Grenze der Färbekraft erreicht zu haben. Schüttelt man die roth-violette wässrige — chloralhydratfreie — Farbstofflösung mit Chloroform aus, so nimmt dasselbe leicht sämmtlichen Farbstoff mit schön violetter Farbe auf; in Xylol geht der Farbstoff nur schwer und mit gelber Farbe über; mit Aether kann man den Farbstoff der wässrigen Lösung durch wiederholtes Ausschütteln entziehen. Beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung erhält

man wohlausgebildete harte Krystalle in büschelförmigen Gruppen, welche eine tiefrothe Farbe besitzen und durchsichtig sind. Diese Krystalle sind fast unlöslich in Wasser, leichter löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

Ein weniger scharfes Reagens für den *Nachweis von p-Phenetidin im Phenacetin* ist nach L. Reuter[1]) das Jod. Je 0,5 Phenacetin wurden mit 5 cc einer Jodlösung (aus 3 Tropfen Jodtinctur, etwas Kaliumjodid zu 200 cc Wasser, also 1:20000) tüchtig geschüttelt und dann abfiltrirt. Es zeigte sich, dass das Filtrat gerade bei jenen Phenacetinsorten deutlich rosaroth gefärbt war, welche durch Chloralhydrat als p-phenetidinhaltig erkannt worden waren. Beim Vorhandensein sehr geringer Mengen p-Phenetidin erwies sich die Jodlösung als nicht genügend scharfes Reagens und der Chloralhydratreaction bedeutend unterlegen. — Von einer alkoholischen p-Phenetidinlösung (3 Tropfen + 30 cc Alkohol) riefen schon 1—2 Tropfen zu 5 cc Jodlösung gemischt eine schwache Rothfärbung hervor, bei 3 und mehr Tropfen wurde die Reaction natürlich immer intensiver.

F. Goldmann[2]) bestätigt diese Angaben, verwendet jedoch bei Anstellung der Reaction in Rücksicht darauf, dass das Phenetidin dem Phenacetin ausserordentlich hartnäckig anhaftet, das letztere in Lösung und erhitzt ausserdem. Die Ausführung ist die folgende: 0,50 g Phenacetin werden in der Wärme in 2 cc Alkohol gelöst und der Lösung 5 cc einer Jod-Jodkalilösung von je 1 g auf 1 Liter Wasser zugesetzt. Das durch ausgeschiedenes Phenacetin erstarrte Gemisch kocht man auf, bis Lösung eingetreten. Bei Gegenwart von Spuren p-Phenetidin wird die Flüssigkeit rosenroth. Deutlicher tritt die Färbung auf, sobald sich das Phenacetin ausgeschieden hat. — Die Angaben Reuter's über die physiologische Wirkung des Phenetidins bestätigt Goldmann; inwieweit jedoch vereinzelte Nebenwirkungen, die bei Eingabe von Phenacetin beobachtet wurden, auf eine Verunreinigung mit p-Phenetidin zurückzuführen sind, muss dahingestellt bleiben, weil sich auch bei Eingabe von phenetidinfreiem Phenacetin im Urin kleine Mengen Phenetidin neben dem Hauptspaltungsproducte, dem p-Amidophenol nachweisen lassen, eine Thatsache, die jedoch den Werth der Reaction nicht schmälert, weil es nicht gleichgültig ist, ob ein Körper als solcher dem Organismus einverleibt wird oder ob derselbe durch Spaltung in einem Organe erst entsteht.

Die Pharmakopöe verlangt, dass sich Phenacetin farblos in concentrirter Schwefelsäure löst. Hierzu bemerkt L. Scholvien[3]), dass bei der Verwendung einer Schwefelsäure, die der Forderung des Arzneibuches, mit Ferrosulfatlösung keinen gefärbten Ring zu geben, gerade noch genügt, welche aber auf Diphenylamin oder Brucin noch reagirt, eine gefärbte Lösung erhalten werden kann, auch wenn das Phenacetin rein ist. Bei Spuren von

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 192. 2) ebenda 208.
3) Ber. d. pharm. Ges. 1891, 120.

Salpetersäure nimmt die Schwefelsäure beim Lösen des Phenacetins eine citronengelbe Farbe an. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt zwischen der Ferrosulfat- und der Brucinprobe.

L. Scholvien[1]) bespricht die Frage der *Phenacetinprüfung*, besonders mit Rücksicht auf die von Reuter angegebene Prüfungsmethode mit Chloralhydrat, und gelangt zu folgenden Schlussfolgerungen: 1. Reines Amidophenetol löst sich in reinem Chloral farblos. Beim Erhitzen bleibt die Lösung bei Abschluss vor der Luft farblos, bei Zutritt der Luft wird sie rosa. 2. Unreines Amidophenetol sowie salzsaures Amidophenetol lösen sich mit violetter bis dunkelrother Farbe im Chloral. 3. Ein Oxydationsproduct des Amidophenetols, das Azooxyphenetol, löst sich mit Rosafärbung im Chloral. 4. Chloral spaltet bei längerem Erhitzen Salzsäure ab. 5. Phenacetin und Chloral färben sich bei längerem Erhitzen und bei Gegenwart von Luft rosa bis dunkelroth. Bei Abschluss der Luft tritt keine Färbung ein. 6. Bindet man beim Erhitzen von Chloral mit Phenacetin die aus dem Chloral frei werdende Salzsäure, z. B. durch Calciumcarbonat, so tritt nur Rosafärbung, aber nicht violette oder dunkelrothe Färbung auf. 7. Die Färbung der Phenacetin-Chlorallösung kann ihren Grund haben entweder in einer Zersetzung des Phenacetins während des Erhitzens mit Chloral unter Mithülfe von Luft, und dann wäre die Färbung eine dem reinen Phenacetin zukommende, oder aber sie hat ihren Grund in einer Verunreinigung des Phenacetins. — Verf. neigt letzterer Ansicht zu und sucht die Rothfärbung wie folgt zu erklären: Im Phenacetin befindet sich eine farblose Base, vielleicht eine Leukobase, die dem Phenacetin ungeheuer hartnäckig anhaften muss. Durch Oxydation geht diese in einen als Base farblosen Farbstoff, vielleicht in ein Rosanilin über, und dieses wird erst durch Hinzutreten der Salzsäure aus dem Chloral zum eigentlichen Farbstoff, welcher sich im Chloral mit Rosafärbung löst.

Als *Identitätsreaction für Phenacetin* geben W. Autenrieth und O. Hinsberg[2]) folgende an: Uebergiesst man fein gepulvertes Phenacetin mit 10—12 %iger Salpetersäure und erhitzt kurze Zeit zum Sieden, so färbt sich die Flüssigkeit gelb bis orange, und gleichzeitig wird das bis dahin farblose Phenacetin in eine intensiv gelb gefärbte Nitroverbindung übergeführt. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich eine weitere Menge der Nitroverbindung in gelben Nadeln ab. Antifebrin und Antipyrin bleiben unter diesen Bedingungen unverändert. Das so dargestellte Nitroderivat des Phenacetins erwies sich als o-Nitrophenacetin. Dieselbe Verbindung lässt sich gewinnen, indem man fein gepulvertes Phenacetin mit 10—12 %iger Salpetersäure anschüttelt und concentrirte Salpetersäure in kleinen Portionen unter tüchtigem Umschütteln zusetzt, worauf die Nitrirung unter beträchtlicher Wärmeentwickelung

1) durch Pharm. Centralh. 1891, 313.
2) Arch. d. Pharm. 1891, 456.

vor sich geht. o-Nitrophenacetin krystallisirt aus Wasser in langen, seidenglänzenden, schön gelben Nadeln, die bei 103° schmelzen; bei stärkerem Erhitzen tritt unter Entwickelung rother Dämpfe Zersetzung ein. o-Nitrophenetidin $C_2H_5.C_6H_3.NO_2.NH_2$ wurden durch Erhitzen des o-Nitrophenacetins mit einer alkoholischen Kalilösung gewonnen und krystallisirte beim Erkalten in langen rothen Nadeln aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es prachtvoll roth gefärbte, glänzende, bei 113° schmelzende Prismen. Es ist in Wasser fast unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich. Durch Reduction des Nitrophenetidins mit Zinkstaub in alkalisch-alkoholischer Lösung gelangt man zum Aethoxyl-Phenylendiamin $C_2H_5O.C_6H_3(NH_2)_2$, welches eine weisse, aus feinen langen Nadeln bestehende Krystallmasse darstellt, die schon durch den Sauerstoff der Luft leicht verharzt. Aus Aether krystallisirt es in prachtvoll glänzenden, grauweissen Blättchen, die sich, vollkommen trocken, ziemlich lange unzersetzt aufbewahren lassen.

Ueber einige Oxydationsproducte des Para-Phenetidins (p-Amidophenetoles oder p-Amidophenoläthyläthers); von W. Kinzel[1]). Der dieser Arbeit zu Grunde liegende Gedanke war die Isolirung des rothen Farbstoffs, welcher aus dem Phenacetin nach Abspaltung der Acetylgruppe durch Oxydation entsteht, und im Anschluss daran die weitere Isolirung etwaiger anderer Oxydationsproducte des p-Amidophenetols. Nach einer grossen Anzahl von Vorversuchen, bei denen die Einwirkung der verschiedensten oxydirenden Agentien auf das p-Amidophenetol studirt wurde, sowie Aufführung der Reinigungsmethoden, welche mit dem rothbraunen Farbstoffe, der bei all den verschiedenartigen Oxydationen in grösserer oder geringerer Menge sich bildet, vorgenommen wurden, schlägt Verfasser zur Erlangung des erwähnten Farbstoffes nachfolgendes Verfahren ein: 41,1 g Amidophenetol wurden mit 83 g concentrirter Schwefelsäure und 500 g Wasser heiss gelöst und mit 680 g 3 %igen Wasserstoffsuperoxydes auf 100° erhitzt.

Die Flüssigkeit nahm einen rein-braunrothen Farbenton an und schied bei längerem Stehen auch kleine Mengen krystallinischen Farbstoffes aus. Nach mehrtägigem Stehen, wobei etwas unverändertes Amidophenetolsulfat auskrystallisirte, wurde die Flüssigkeit nach dem Einengen auf etwa 450 g mit Natronlauge in der Kälte neutralisirt und der abgeschiedene Farbstoff abfiltrirt. Die Mutterlauge wurde nun von neuem eingedampft, das dabei sich abscheidende Natriumsulfat entfernt und unter erneutem Zusatz von Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd der Schaleninhalt auf dem Wasserbade bis zu einem bräunlichen Brei eingeengt. Der ausgeschiedene Farbstoff wurde alsdann durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, mehrmals mit heissem Wasser behandelt und stellte nach dem Trocknen ein lockeres hellzimtbraunes Pulver dar. (Bei einer anderen Darstellung des

1) Arch. Pharm. 1891, 229, 329; Ber. d. pharm. Ges. 1891, 116.

Farbstoffs unterliess Verfasser das Neutralisiren mit Natronlauge und dampfte direct mit Wasserstoffsuperoxyd ein, bis die Kohlensäureentwicklung am Schluss nachliess und ein gleichförmiger Brei entstanden war). Eine Reinigung des auf obige Weise gewonnenen Farbstoffes durch Sublimation lieferte nur geringe Mengen zimtbrauner Nadeln, von denen als Norm für die Reinheit weiterer Präparate eine Stickstoffbestimmung ausgeführt wurde. Die zur Elementaranalyse dienende Substanz bestand aus dem oben erwähnten Farbstoffpulver, das nach wiederholtem Auskochen mit Wasser schliesslich noch 2 Mal mit Alkohol bei 60° behandelt wurde. Der auf diese Weise sich ergebende Farbstoff bildete ein krystallinisches Pulver und entsprach gemäss der Elementaranalyse der Formel $C_{24}H_{22}N_2O_5$ oder $C_{18}H_7(OC_2H_5)_3N_2O_2$. (Die Anzahl der Aethoxylgruppen wurde nach der Methode von Zeisel bestimmt.) Er besitzt die Eigenschaften einer schwachen Base, bildet mit concentrirten Mineralsäuren violette oder blaue Salze, die im Säureüberschuss mit intensiv blauer Farbe sich lösen. (1 mg des Körpers vermögen noch 1000 cc concentrirter Schwefelsäure deutlich himmelblau zu färben.) Aus solchen Lösungen wird durch Wasserzusatz der Farbstoff unverändert abgeschieden.

Die Farbstoffbase löst sich schwer in Alkohol, leichter in Xylol, Benzol, Anilin, Chloroform, am leichtesten in Essigsäure, woraus sie krystallinisch erhalten werden kann. Versuche, welche vom Verfasser angestellt wurden, um eine Acetylverbindung des Farbstoffs darzustellen, müssen als wenig erfolgreich bezeichnet werden. Durch Erhitzen (5 Stunden) des Farbstoffes auf 220 bis 225° bei einem Druck von 10—17 Atmosphären ergab sich ein undeutlich krystallinisches Reactionsproduct, das die erwähnte Bläuung mit Säuren nicht mehr zeigte, mit Schwefelsäure reichlich Essigsäure abspaltete und nach den Analysenbefunden vielleicht als eine Pentaacetylverbindung aufzufassen sein dürfte. Zu ähnlichem Resultate führten Versuche, bei denen die Farbstoffbase mit Benzöesäureanhydrid behandelt wurde.

Verfasser hat ferner versucht, eine Platinverbindung der Farbbase darzustellen und zwar durch Eindunsten einer mit Platinchlorid versetzten salzsauren alkoholischen Lösung des Körpers, doch lieferten wegen der leichten Zersetzlichkeit des Platinsalzes die Analysen nur annähernde Werthe für die Formel $C_{24}H_{22}N_2O_5 . 2\,HCl + PtCl_4$. Bessere Werthe ergab die Analyse eines salzsauren Salzes ($C_{24}H_{22}N_2O_5 . 2\,HCl$), das durch Anreiben des Farbstoffs mit der zwanzigfachen Menge Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,19, Absaugen und Trocknen im Exsiccator in einer Atmosphäre verdünnten Chlorwasserstoffs dargestellt wurde. Die Ueberführung des Farbstoffes in eine Leukoverbindung von der Zusammensetzung $C_{24}H_{22}N_2O_5$ gelang dem Verfasser durch Einwirkung von Phenylhydracin auf den in Xylol gelösten Körper.

Diese Leukobase krystallisirt in weissen, mikroskopisch kleinen Nadeln, die sich nicht in trocknem Zustande erhalten liessen und

durch den Sauerstoff der Luft leicht wieder in den Farbstoff zurückverwandelt werden.

Ein analytischer Beleg für die Formel $C_{24}H_{24}N_2O_5$ wurde dadurch erbracht, dass der bei der Einwirkung von Phenylhydrazin freiwerdende Stickstoff in einem Nitrometer aufgefangen wurde. (Der bei diesem Processe entwickelte Stickstoff musste dem eingetretenen Wasserstoff an Volum gleich sein.)

Von den weiteren Oxydationsproducten des p-Amidophenetols führt zunächst Verfasser des p-Azophenetol, das in geringer Menge sich aus den Mutterlaugen des Farbstoffs beim Ausschütteln mit Aether, in grösserer Menge jedoch durch Oxydation von p-Amidophenetol mittelst Kaliumpermanganat erhalten lässt. Zu diesem Zwecke wurden 100 g p-Amidophenetol mit ca. 400 g Wasser übergossen und allmählich unter guter Kühlung (15—20°) 100 g zerriebenen Kaliumpermanganats eingetragen. Nach mehrtägigem Stehen war das ausgeschiedene Mangansuperoxyd von vielen gelben Krystallen durchsetzt. Durch Sublimation dieser Rohmasse wurden schliesslich schöne, lange, goldgelbe Nadeln erhalten, die aus Alkohol umkrystallisirt sich durch ihren Schmelzpunkt, Indifferenz, Farbe sowie Elementaranalyse als p-Azophenetol kennzeichneten. In dem p-Azophenetol erblickt nun Verfasser denjenigen Körper, welcher die ersten Phenacetinproben rosa bis grauröthlich färbte, auch führt er die Identitätsreaction des Phenacetins bezw. des p-Amidophenetols durch Zusatz von Eisenchlorid auf die Bildung des Azophenetols zurück. Aus den Mutterlaugen von der mit Permanganat erhaltenen Oxydationsmasse hatten sich nach längerem Stehen bräunliche Krystalle abgeschieden, deren Schmelzpunct nach zweimaligem Umkrystallisiren bei 178° lag. Durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser resultirten hellbräunliche glänzende Blättchen, deren Elementaranalysen zu der Formel $C_{10}H_{18}N_2O_3$ führten. Vielleicht liegt in diesem Producte ein Oxyazophenetol vor. Um nun schliesslich die Einwirkung des Permanganats bei verschiedenen Temperaturen zu studiren, wurden vom Verfasser 200 g p-Amidophenetol mit 1000 g Wasser und 220 g Permanganatpulver allmählich in der Weise vermischt, dass die durch eine Kältemischung niedrig gehaltene Temperatur nicht über 0° stieg. Hierbei entwickelte sich nur Ammoniak unter Ausscheidung des braunen Farbstoffes. Erst bei 5° erfolgte eine unbedeutende Kohlensäureentwicklung, unter Entwicklung eines Geruches nach Chinon und Bildung von Azophenetol, dessen Entstehung bei 15—20° ihr Maximum erreichte. Bei längerem Stehen bildete sich mehr Chinon, die Oxydation ging weiter, was man aus dem Vorhandensein von Essigsäure und namentlich von Oxalsäure in der Oxydationsflüssigkeit schliessen darf.

Dieser in verschiedenen Stadien verlaufende Oxydationsprocess lehrte also, dass das erste Product der Oxydation der Farbstoff sei, dann erst die Bildung des Azophenetols, des Oxyazophenetols bezw. Azooxyphenetols und schliesslich die des Chinons erfolge. Den umgekehrten Verlauf in der Bildung der genannten Körper bestätigten

die mit p-Nitrophenetol angestellten Reductionsversuche. Bei dieser Versuchsreihe hat auch Verfasser aus dem p-Azophenetol durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium das p-Hydrazophenetol dargestellt. Das bisher in der Litteratur noch fehlende Product bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunct 118—119°.

Am Schluss giebt Verfasser noch eine Constitutionsformel für den Farbstoff $C_{24}H_{22}N_2O_5$ an, wonach derselbe als Trioxäthyltriphendioxyazin aufzufassen wäre und dadurch entstanden gedacht werden kann, dass zwischen die bei der Oxydation sich bildenden ungesättigten Gruppen $C_2H_5O.C_6H_4.N$ in ihrem Entstehungsmomente ein unverändertes Amidophenetol unter Verlust seiner Amidogruppe und gleichzeitigem Eintritt zweier bindender Sauerstoffatome sich einlagert.

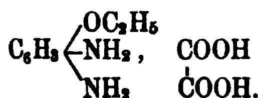
Zur Kenntniss des Phenacetins und über m-Aethoxyl-o-Phenylendiamin; von W. Authenrieth und O. Hinsberg [1]). Für das von Hinsberg entdeckte und von G. Kast in die Medicin eingeführte Phenacetin, das als Antipyreticum und Antineuralgicum eine ausgedehnte arzneiliche Anwendung gefunden hat, geben genannte Verfasser nachfolgende Identitätsreaction, durch welche es sich von dem ihm äusserlich sehr ähnlichen Antifebrin und anderen Antipyreticis scharf unterscheiden lässt. Wird fein gepulvertes Phenacetin mit 10 bis 12 %ig. Salpetersäure kurze Zeit zum Sieden erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit gelb bis orange, während gleichzeitig das anfangs farblose Phenacetin in eine intensiv gelbe Nitroverbindung übergeht. (Antifebrin und Antipyrin werden unter diesen Bedingungen nicht verändert.) Diese gelbe Nitroverbindung, von der eine weitere Menge sich beim Erkalten der salpetersauren Flüssigkeit in Nadeln abscheidet, besitzt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunct 103°. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Phenacetin, das durch die Elementaranalyse als rein erkannt war, in 10—12 %ig. Salpetersäure eingetragen und das Gemisch zum Sieden erhitzt, oder es wurde Phenacetin mit verdünnter Salpetersäure angeschüttelt und concentrirte Salpetersäure in kleinen Portionen hinzugefügt, wobei darauf zu achten war, dass die Reactionstemperatur nicht zu hoch steigt, da sonst das Nitrophenacetin durch harzige, schwer trennbare Stoffe verunreinigt wird. Das in beiden Fällen erhaltene Reactionsproduct stellte ein Mononitrophenacetin dar, dessen Nitrogruppe in Orthostellung zur Acetamidogruppe steht.

Die Bildung eines Dinitrophenacetins konnte niemals beim Nitriren beobachtet werden. Das Mononitrophenacetin von der Formel $C_{10}H_{12}N_2O_4$, welches sich in siedendem Wasser, heissem Alkohol sowie Aether und Chloroform als leicht löslich erwies, wurde weiter in o-Nitrophenetidin übergeführt. Zu diesem Zwecke wurde es in alkoholischer Lösung mit Kalilauge kurze Zeit zum Kochen erhitzt; beim Erkalten krystallisirt es dann in langen

1) Arch. d. Pharm. 1891, 229, 456.

rothen Nadeln aus. Durch einmaliges Umkrystallisiren konnte der Körper in prachtvoll roth gefärbten, oft zolllangen, glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 113° erhalten werden, deren Elementaranalyse zu der Formel $C_8H_{10}N_2O_3$ führte. Dieses somit als o-Nitrophenetidin erkannte Product wurde nun zu m-Aethoxyl-o-Phenylendiamin in alkalisch-alkoholischer Lösung mit Zinkstaub reducirt. Gegen Ende der Reaction macht sich ein stärkeres Aufschäumen der Flüssigkeit (bedingt durch die energischere Wasserstoffentwicklung) bemerkbar, ausserdem wird auch die ursprünglich rothe Flüssigkeit nahezu farblos.

Nach dem Abfiltriren und Auskochen der Zinkrückstände mit Alkohol werden die vereinigten Filtrate im Wasserstoffstrome eingedampft, um eine Oxydation des Amins durch den Luftsauerstoff zu verhindern. Der dunkel gefärbte Verdampfungsrückstand wird mit wenig Wasser verdünnt, wobei das Diamin als Oel abgeschieden wird, das unter gutem Kühlen zu einer festen krystallinischen Masse erstarrt. Durch Absaugen und Ausbreiten auf Thonplatten erhält man das Diamin für die meisten Zwecke genügend rein. Zur Analyse wurde es der Destillation unterworfen, wobei das Product zwischen 294 und 296° überging. Die Elementaranalyse entsprach der Formel $C_8H_{12}ON_2$. Dieses m-Aethoxyl-o-Phenylendiamin schmilzt bei 71 bis 72° und besitzt die Eigenschaften einer starken Base. Von Salzen würden dargestellt das schwefelsaure Salz $C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\NH_2\\NH_2\end{cases} - H_2SO_4$, das oxalsaure Salz



$C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\NH_2\\NH_2\end{cases},\ \begin{matrix}COOH\\|\\COOH.\end{matrix}$

Wird dieses oxalsaure Salz auf 160° erhitzt, so findet unter Austritt von 2 Mol. Wasser die Bildung von m-Aethoxyl-Dioxychinoxalin $C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\N = C(OH)\\N = C(OH)\end{cases}$ statt. Dasselbe bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schwach gelblich gefärbte Nadeln, deren Schmelzpunct über 280° liegt und deren Analyse der obigen Formel entspricht.

Zur weiteren Charakterisirung des Diamins führen Verfasser das m-Aethoxyldiacetyl-o-Phenylendiamin an, das durch Schütteln des m-Aethoxyl-o-Phenylendiamins mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter gutem Kühlen erhalten wurde. Durch Schütteln des Diamins mit Benzoylchlorid und Natronlauge gelangten sie zu m-Aethoxyldibenzoyl-o-Phenylendiamin, durch Schütteln mit Benzolsulfonchlorid und Natronlauge zu m-Aethoxyldibenzolsulfon-o-Phenylendiamin.

In dem letztgenannten Dibenzolsulfonamid $C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\NH.SO_2C_6H_5\\NH.SO_2C_6H_5\end{cases}$

liessen sich auch die Wasserstoffatome der (NH)-Gruppen durch 8—10stündiges Erhitzen mit Aethyljodid und Aetznatron durch Aethyl ersetzen. Es derivirte hierbei ein m-Aethoxyldibenzolsulfondiäthyl-o-Phenylendiamin vom Schmelzpuncte 121°.

Darstellung von Aethylphenacetin. Nach dem den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.[1]) in Elberfeld sub 53753 ertheilten Zusatzpatent wird das bei der Darstellung von Methylphenacetin verwendete Methylhaloïd bei der Einwirkung auf Phenacetinnatrium unter gleichen Versuchsbedingungen durch das Aethylhaloïd ersetzt.

Nach dem den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[2]) in Elberfeld ertheilten Zusatzpatent werden zur *Darstellung von Methyl- und Aethylphenacetin* das p-Methyl- oder p-Aethylphenetidin durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid acetylirt.

Jodophenin, ein neues Jodderivat des Phenacetins; von L. Scholvien[3]). Versetzt man eine Phenacetinlösung mit einer Lösung von Jod in Jodkalium und dann mit Salzsäure, so scheiden sich kleine, chocoladenbraune Nadeln aus. Für die Darstellung grösserer Mengen dieses Körpers erwies sich folgendes von J. D. Riedel befolgte Verfahren sehr geeignet: 600 g Phenacetin werden in 5 kg Eisessig gelöst und dieser Lösung 900 g Salzsäure und 3 kg Wasser und ferner eine Lösung von 680 g Jod in 1360 g Jodkalium und 1360 g Wasser zugefügt. Wendet man die Eisessiglösung warm an, so erhält man den Körper beim Erkalten in prachtvollen, dem Kaliumpermanganat sehr ähnlichen Krystallen. — Das so erhaltene Jodophenin, wie Scholvien es benannt hat, schmilzt bei 130 bis 131°, hat schwach jodartigen Geruch, herben, brennenden Geschmack und färbt die Haut gelb. Es ist leicht löslich in heissem Eisessig und in Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser; beim Erhitzen mit diesem und anderen Lösungsmitteln wird das Jod ausserordentlich leicht abgespalten. Die Constitution desselben ist noch nicht genau erkannt. Das Jod scheint nicht substituirend eingetreten zu sein, sondern nur angelagert zu sein. Es wird bei der Behandlung mit Natronlauge leicht abgespalten unter Zurückbildung von Phenacetin. — Von G. Wittkowsky angestellte Versuche zeigten, dass dieses Jodpräparat ein gutes Antisepticum ist.

Siebel[4]), welcher das von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld schon vorher nach anderem Verfahren dargestellte *Jodophenin* auf seine physiologischen Eigenschaften und Wirkungen geprüft hat, beschreibt die Zersetzlichkeit des Jodophenins, mit Lösungsmitteln zusammengebracht, in anderer Weise, nämlich als auch bereits bei gewöhnlicher Temperatur stattfindend. An der Luft ist das Jodophenin beständig, giebt aber in Berührung mit Wasser enorme Mengen von Jod ab, so dass

---

1) Pharm. Ztg. 1891, 98. 2) Pharm. Ztg. 1891, 448. 3) Ber. d. pharm. Ges. 1891, 142. 4) Deutsch. Med. Ztg. 1891, 527.

eine braun gefärbte Lösung entsteht. In Alkohol, Aether und Chloroform ist der Körper ebenfalls löslich und zersetzlich, denn die Chloroformlösung zeigt ein Farbengemisch, in welchem man unschwer die violette Jodfarbe erkennen kann: die Farbe ist violettbraun. Die Wirkung des Jodophenins bezeichnet Siebel als gleichwerthig mit der des freien Jods, weshalb es auch nicht zu verwundern ist, dass das Jodophenin, eben in Folge des freiwerdenden Jods, hervorragende antibacterielle Eigenschaften besitzt. Jedoch in der starken Jodabspaltung liegt das Unzuträgliche für die therapeutische Verwendung des Jodophenins; auch nach anderen Richtungen hin kann Siebel in dem Jodophenin ein empfehlenswerthes Präparat nicht erblicken.

Ueber *Salicyl-, Benzoyl- und Anisylphenetidin;* von L. Scholvien [1]). Während die Ersetzung eines Wasserstoffatomes der Amidogruppe im Phenetidin durch den Essigsäurerest beim Erhitzen des Amidokörpers mit Essigsäure am Rückflusskühler unter Bildung von Phenacetin leicht erfolgt, gelingt die Einführung des Benzoësäure-, Salicylsäure- oder Anissäurerestes weniger einfach. Man bedarf zur Vereinigung eines wasserentziehenden Mittels, als welches sich besonders Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid geeignet erwiesen haben. — Die so erhaltenen Körper: Benzoylphenetidin, Salicylphenetidin und Anisylphenetidin sollten in die Therapie eingeführt werden. Die physiologische Prüfung hat aber ergeben, dass sie wirkungslos sind. Scholvien glaubt, diese Unwirksamkeit darauf zurückführen zu müssen, dass dieselben erstens im Wasser — die Anisylverbindung ausgenommen — absolut unlöslich sind und zweitens sich nur äusserst schwierig wieder spalten lassen.

Phenokoll. Ueber *Phenokoll als Antipyreticum und Antirheumaticum* berichtete Schmidt [2]). Das Phenokoll steht in nahen Beziehungen zum Phenacetin und ist das Product der Einführung der Amidogruppe in den Acetylrest unter Beibehaltung der Aethoxygruppe: $p.C_6H_4\langle{}^{OC_2H_5}_{NH-OC.CH_2-NH_2}$. Die antipyretischen Eigenschaften und die Ungiftigkeit des Phenacetins sind im Phenokoll erhalten geblieben, der Körper kann aber vermöge seiner leichten Löslichkeit besser zur Resorption und demnach wohl zur prompteren Wirkung kommen, kann ausserdem local vermittelst Injection angewandt werden und scheint schliesslich die schmerzstillenden Eigenschaften des Phenacetins in erhöhtem Maasse zu besitzen. Kobert sowie von Mering fanden, dass das Phenokoll für Thiere recht ungiftig ist und namentlich das Blut nicht schädigt, wie ersterer mittheilt. Nach von Mering's klinischen Versuchen an Fiebernden (Typhus, Pneumonie) ist das Phenokoll ein zuverlässiges Antipyreticum, das in Dosen von 1 g Temperaturabfall von fast 2° bewirkt; dabei wurden

1) Ber. d. pharm. Ges. 1891, 399. 2) Pharm. Ztg. 1891, 36, 585; siehe auch ebenda S. 281 und Apoth.-Ztg. 1891, 247.

kein Collaps und keine Cyanose beobachtet. Hertel (D. klin. Wochenschr. 1891. No. 15) hat die Temperatur erniedrigenden Eigenschaften des Mittels an Phthisikern geprüft und will gute Erfolge erzielt haben, ebenso B. Herzog (D. med. Wochenschr. 1891. No. 31). — Das Phenokoll ist von W. Majert erfunden und wird von der Chemischen Fabrik auf Actien vorm. E. Schering in Berlin dargestellt aus dem p-Amidophenetol (Phenetidin) durch Einwirkung der salzsauren Salze der Glykokolläther und des Glykokollamids. Man kann ferner auf die Weise zum Phenokoll gelangen, dass man überschüssiges Ammoniak auf die Chlor- oder Bromacetverbindung des Phenetidins einwirken lässt. Das salzsaure Salz löst sich in etwa 16 Th. Wasser von 17°, die Lösung reagirt neutral; aus heissem Wasser krystallisirt das Salz in Würfeln, aus Alkohol in Nadeln. Durch Ammoniak, Aetzalkalien und Alkalicarbonate wird aus der Lösung des Salzes die reine Base in Form weisser, verfilzter Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser abgeschieden; der Schmelzpunct der wasserhaltigen Base liegt bei ca. 95°, während der wasserfreie Körper bei 100,5° schmilzt. Alkohol löst die reine Base besonders in der Hitze ziemlich leicht; von Aether, Benzol und Chloroform wird sie nur wenig aufgenommen. Gegen verdünnte kochende Lösungen von Aetzalkalien und Alkalicarbonaten ist die reine Base ziemlich beständig, da erst nach längerem Kochen eine Spaltung in Phenetidin und Glykokoll stattfindet. Ebenso ist das Verhalten gegen verdünnte Säuren; concentrirte Salzsäure spaltet erst nach langem Kochen das Phenokoll theilweise in salzsaures Phenetidin und Glykokoll. — Das *Phenokollacetat* löst sich bereits in 3½ Theilen Wasser und schmeckt milder als das Hydrochlorid; es stellt lockere, aus filzigen Nadeln bestehende Krystallaggregate dar und ist sehr geeignet zu subcutanen Injectionen. Zur Darreichung in Pulverform empfiehlt sich das *Phenocollcarbonat;* dasselbe ist ein beinahe geschmackloses, lockeres, aus Blättchen bestehendes Pulver, schwerer in Wasser löslich als das salzsaure Salz, wird aber durch schwache organische Säuren, also auch durch den Magensaft leicht in Lösung gebracht. Das Phenokollsalicylat krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem es sehr leicht löslich ist, in langen Nadeln, schmeckt süss und vereinigt in sich die therapeutischen Eigenschaften des Phenokolls und der Salicylsäure. — Die völlige Beseitigung des Phenetidins aus dem salzsauren Phenocoll ist durchaus zu fordern. Die Anwesenheit von Spuren Phenetidins giebt sich durch Eisenchlorid oder Chromsäure zu erkennen. Für die Prüfung des Phenokoll. hydrochl. dürften wohl folgende Vorschriften zweckmässig sein:

1. ½ g Phenok. hydr. soll sich in ca. 15 cc Wasser klar lösen. 2. Die Lösung soll gewöhnliches Lackmuspapier nicht bläuen. 3. Liq. Ferri sesquichlorat. soll in der Lösung nur die schwachgelbliche Färbung der Eisensalze, keine Rothfärbung, auch beim Erwärmen nicht, erzeugen. 4. Die auf 60° erwärmte wässerige Lösung soll, mit einigen Tropfen Natriumcarbonatlösung versetzt, keinen Ammoniakgeruch wahrnehmen lassen. 5. Die Lösung soll, mit einigen Tropfen Liq. Natr. caust. versetzt, die Phenokollbase als

reinweisse Krystallmasse fallen lassen. 6. Phenokoll. hydrochl. soll beim Verbrennen im Platintiegel keinen Rückstand hinterlassen. —

Für Phenocollacetat können dieselben Bestimmungen, ausgenommen No. 2 und 3 gelten. Die wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch. Zur Prüfung auf Phenetidin eignet sich der Essigsäure wegen nur die Ritsert'sche Chromsäurereaction. Chromsäure bewirkt bei Anwesenheit von Phenetidin eine blutrothe Färbung, reines Phenokoll bleibt unverändert. — Für den Identitätsnachweis eignet sich am besten das Verhalten der freien Base, unter wenig Wasser zu schmelzen und beim Abkühlen wieder krystallinisch zu erstarren. Aus verdünnter wässeriger Lösung werden durch Kochsalz lange seidenglänzende Nadeln gefällt. Beim Schmelzen mit Aetznatron entsteht leicht nachweisbares Ammoniak und Phenetidin. Kocht man Phenokoll in wässeriger Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure wenige Minuten, so zeigt die Lösung, wenn auch nur schwach, sämmtliche Reactionen des in gleicher Weise behandelten Phenacetins.

Hertel [1]) theilt mit, dass sich mehrfach bei z. B. zwei Tage alten wässerigen Lösungen von *salzsaurem Phenokoll,* welche in frischem Zustande neutral sind, eine schwach alkalische Reaction, welche nach längerem Stehen der Lösung stärker wurde, gezeigt hat. An einem mit Salzsäure befeuchteten Glasstabe, welcher über die Oeffnung der Flasche gehalten wurde, entwickelten sich Nebel; durch den Geruch konnte Ammoniak jedoch nicht erkannt werden. Möglicherweise ist die Alkalescenz und der dadurch wohl veränderte Geschmack der Grund des Widerwillens und der Brechneigung in einem der Fälle, welche Hertel beobachtete, gewesen. Es empfiehlt sich die Anwendung des Mittels in Pulverform. — Der Harn wird nach Anwendung von ungefähr 5 g des Mittels braunroth, ähnlich der Färbung bei Hydrobilirubin oder Antipyrin, ja selbst tief schwarzbraun. Nach längerem Stehen an der Luft nimmt die Dunkelfärbung des Harns häufig zu. Mit Eisenchlorid zeigt sich eine noch dunklere, wolkige Färbung, die zwar nach Zusatz von Schwefelsäure sich etwas aufhellt, aber nicht verschwindet und im durchfallenden Lichte einen eigenthümlichen Farbenton erkennen lässt. Die Ausscheidung des Mittels scheint sehr rasch zu erfolgen, denn die Reaction mit Eisenchlorid tritt etwa 12 Stunden nach dem Aussetzen des Mittels nicht mehr im Harn auf.

Entgegen den obigen Angaben Hertel's hat die Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) [2]) festgestellt, dass wässerige Lösungen des salzsauren Salzes, in offenen oder geschlossenen Gefässen aufbewahrt, sich 8 Tage lang bei einer Durchschnittstemperatur von 15° unverändert hielten [2]).

Ueber die *therapeutische Anwendung der Sozojodolpräparate* [3]).

Resorcin. Die von L. Reuter [4]) als neu mitgetheilte *Reaction*

1) Zeitschr. f. Therapie 1891, 68 durch Pharm. Centralh. 1891, 344.
2) Pharm. Centralh. 1891, 637. 3) Pharm. Post 1891, 27 u. 608.
4) Pharm. Ztg. 1891, 36, 292.

des Resorcins (Lösung desselben in Kalilauge und Zusatz von Chloroform oder Bromoform oder besser noch von Chloralhydrat oder Bromalhydrat wurde bereits früher angegeben (siehe die Mittheilungen von C. Schwarz und L. Crismer im Jahresber. 1888. p. 210 u. 211 sowie G. A. Raupenstrauch ebenda p. 297). Es verhalten sich bei Anstellung dieser Reaction *Naphtalin*: unverändert (unlöslich in Kalilauge); *α-Naphtol*: dunkelblau, in beständiges Grünblau übergehend; *β-Naphtol*: vorübergehend rein blau, dann gelblich; *Resorcin*: intensiv beständig rubinroth.

Auch L. Scholvien [1]) theilt mit, dass die obige Reaction des Resorcins bereits seit längerer Zeit bekannt ist.

Ueber *Eucalyptusresorcin* von M. G. Barbey [2]).

Dijodthioresorcin wird nach einem M. Lange [3]) ertheilten Patent erhalten durch Einwirkung von Jod in jodalkalischer oder alkoholischer Lösung auf Thioresorcin in alkalischer Lösung. Das neue Product soll als Arzneimittel Verwendung finden.

Thymol. Das *Thymolquecksilberacetat* [4]) ist eine Doppelverbindung, die aus essigsaurem Quecksilber und durch eine Verbindung des Thymols mit Quecksilber gebildet wird, ohne dass bis jetzt die genaue Structur des Doppelsalzes festgestellt wäre. Die von Merck zuerst aufgestellte Formel $C_{10}H_{13}OHg-HgCH_3COO$ ist von ihm selbst später widerrufen worden. Die im Fresenius'schen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen haben einen Gehalt von 56,94 % Quecksilber, 24,51 % Thymol, 15,45 % Essigsäureanhydrid ergeben. Das Salz bildet kleine, farblose Prismen und Nadeln oder Schüppchen, häufig finden sich die Krystalle zu kugeligen Aggregaten vereinigt. Das an und für sich geruch- und geschmacklose Präparat nimmt, wenn es längere Zeit dem Tageslicht ausgesetzt wird, Thymolgeruch an, indem es sich zugleich röthet. In Wasser, auch warmem, ist es so gut wie unlöslich, dagegen wird es von verdünnten Alkalien zur Lösung gebracht, aus welcher es sich durch verdünnte Säuren unverändert abscheiden lässt. Erhitzt man das Salz im Röhrchen, so bräunt es sich bei 170° und giebt, ohne zu schmelzen, unter Zurücklassung von Kohle, ein krystallinisches Sublimat.

Aristol. Einige Bemerkungen über die *Eigenschaften und Reinheit des Aristols* theilte L. Reuter [5]) mit. Derselbe schlug auf Grund der von ihm mitgetheilten Versuche folgende Fassung bezw. Prüfungsweise vor: Ein gelbliches bis schwach röthlichgelbes Pulver, ohne Geruch [6]) und Geschmack; unlöslich in Wasser; leicht und ohne Rückstand mit gelber Farbe löslich in Aether; ferner leicht löslich in Chloroform und fetten Oelen; wenig löslich in Weingeist und Eisessig. Erhitzt man Aristol im Glasrohre, so entweichen violette Joddämpfe (Jodidentität). Eine filtrirte

---

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 299. 2) Bullet. Commerc. 1891, 131. 3) Pharm. Ztg. 1891, 677. 4) Apoth.-Ztg. 1891, 228. 5) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 60. 6) Das Handelspräparat besitzt einen schwachen Geruch, durch Eisessig gereinigtes Aristol ist geruchlos.

Lösung von 0,05 Aristol in 10 cc Eisessig wird nach Zumischung eines gleichen Volumens concentrirter Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen intensiv violettroth gefärbt (Thymolidentität). Beim einstündigen Trocknen bei 90° C. verliert Aristol nicht mehr als höchstens 1 % Feuchtigkeit. Der wässerige Auszug sei neutral gegen Lackmus (Abwesenheit von freiem Alkali); hinterlasse beim Verdunsten keinen Rückstand; mit rauchender Salpetersäure versetzt, trete nach Zumischen von Stärkekleister keine Bläuung ein (Abwesenheit von Natriumjodid). Ein mit 1 %iger Jodkaliumlösung hergestellter Auszug sei farblos und werde durch Stärkekleister weder violett noch blau gefärbt (Abwesenheit von freiem Jod). Aristol werde vor Licht geschützt aufbewahrt. — Zum Schluss weist Reuter auf die von Neisser (Berliner klin. Wochenschrift 1890. No. 19) mitgetheilten *physiologischen und therapeutischen Versuche* hin. Neisser kann sich dem Urtheil Eichhoff's, nach welchem Aristol gegen den Bacill. tuberc. des Lupus geradezu ein specifisches Gift sein soll, nicht anschliessen; Aristol, mit Wasser angerührt, dem Thierkörper einverleibt, scheint auf denselben nicht die geringste Einwirkung auszuüben. Eine Zersetzung des Körpers findet nach Neisser nicht statt; wenigstens war es auch bei sorgfältigster, tagelang fortgesetzter Untersuchung nicht möglich, eine Jodausscheidung im Urin nachzuweisen, im Urin waren weder Jodalkalien noch jodsaure Salze vorhanden. — Alle Versuche mit Aristolpulver, dem Staphyloc. pyog. aur., Diplococc. alb. (aus der Harnröhre gezüchtet), Micrococc. tetragenus, Bacillus pyocyaneus, Bac. prodigios., Bac. anthracis, Asporogener bac. anthracis, Vibrio Cholerae beizukommen, scheiterten. Aristolsalben erwiesen sich nach Neisser antibacteriell so gut wie ganz unwirksam. Die therapeutischen Versuche hatten folgendes Ergebniss: 1. Bei Ulcera mollis: absolut negativer Erfolg. 2. Gonococcen wurden weder durch wässerige Aristolemulsion, noch durch ölige Lösungen des Aristols beeinflusst. 3. Bei Ekzem der Kniekehle angewandte Aristolsalbe liess keinen sehr auffallenden Einfluss constatiren. 4. Wurde Lupus vor Anwendung des Aristols ausgekratzt oder geätzt und dann mit Aristol behandelt, so wurden die Ulcerationsflächen sehr günstig beeinflusst; auf Lupusknötchen und Lupusflächen ohne vorhergehendes Aetzen wirkte Aristol nicht im geringsten. 5. Andere Ulcera, luetische Spätformen u. s. w. heilten gut unter Aristolbehandlung. 6. Lichen ruber planus: absolut negativer Befund. 7. In 2 (von 12) Fällen von Psoriasis trat Heilung ein. 8. Ein Fall von Eczema parasitar. oder psorasiforme reagirte auch auf 20 %ige Aristolsalbe gar nicht, Chrysarobinsalbe brachte schnelle Beseitigung.

Felix Goldmann [1]) bemerkt zu den von Reuter ausgeführten Versuchen Folgendes: Zum Nachweis von freiem Alkali empfiehlt es sich, das Aristol zuerst mit einigen Tropfen Glycerin anzureiben und dann das Wasser hinzuzusetzen; einfaches Schütteln

1) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 80.

genügt nicht. Aus der Beobachtung, dass das Filtrat einen in Wasser löslichen, gelblichen Rückstand, welcher auf Zusatz von rauchender Salpetersäure Jod abschied, folgerte Reuter die Gegenwart von Jodalkalien. Eine Berechtigung hierzu hätte erst dann vorgelegen, wenn die Gegenwart von Alkalien auch wirklich hätte nachgewiesen werden können. Thatsächlich erhält man aber beim Anreiben von Aristol mit Wasser ein Filtrat, dessen Trockenrückstand beim Erhitzen verkohlt und Jod abgiebt. Glüht man weiter, so restirt ein kaum wägbarer weisslicher Anflug. Dieser Rückstand mit Wasser aufgenommen, giebt keine Jodreaction. — Beim Einäschern einer Aristolprobe hinterblieb eine Asche, deren wässerige Lösung Jodreaction gab. Daraus folgert R. die Gegenwart von Jodalkalien. Goldmann's Versuche können für diese Angaben eine Bestätigung nicht liefern. Das Aristol verbrennt ausserordentlich schwer. Um eine vollständige Veraschung zu erzielen, ist es nothwendig, die resultirende Kohle mit wenigen Tropfen Wasser anzureiben und dann längere Zeit zu glühen. Es hinterbleiben geringe Mengen von Asche, deren wässeriger Auszug auch nicht eine Spur von Jod enthält. — Der in Aether unlösliche Aristolantheil soll Jodalkalien vorstellen. Aber auch dieser Rückstand ist vollständig verbrennbar und die mit Wasser aufgenommene Spur Asche giebt ein Filtrat, in dem kein Jod vorhanden ist. Die von Reuter beobachtete wasserlösliche Verbindung, welche im Aristol enthalten ist, ist kein Jodalkali, sondern eine organische Jodverbindung. Im feuchten Product ist diese Verbindung nicht enthalten; sie bildet sich erst beim Trocknen des Aristols und ist ein constanter Begleiter desselben. — Die Behandlung des Aristols mit kaltem Eisessig soll nach R. eine Methode zur Reindarstellung des Dijodditbymols sein, der resultirende Körper ist jedoch, wie Goldmann nachweist, ein Zersetzungsproduct des Aristols; durch eine noch so kurze Einwirkung von Eisessig auf Dijodditbymol wird nämlich Jod abgespalten, welches im Filtrat nachgewiesen werden kann. — Was schliesslich die Identitätsreaction mittels Eisessig und Schwefelsäure anbetrifft, so ist dieselbe schon aus dem Grunde hinfällig, weil bei dieser Behandlung des Bijodides stets eine durch Jod gefärbte Flüssigkeit erhalten wird, dann aber auch ist das Aristol kein Derivat des Thymols, sondern des Dithymols. — Dass übrigens das Aristol ein bacteriologisch indifferenter Körper ist, waren sich die Farbenfabriken (vormals Bayer & Co.) in Elberfeld und der Verfasser (Goldmann) schon lange vor dem Erscheinen der Neisser'schen Arbeit bewusst.

L. Reuter[1]) bestätigt, dass die vollständige Veraschung des Aristols eine langwierige Arbeit ist, und dass das Aristol keine Jodalkalien enthalte; es bleibt jedoch die Frage noch offen, wie in das Aristol eine in Aether unlösliche, in Wasser lösliche organische Jodverbindung gelangt, welche Zusammensetzung dieselbe besitzt, und ob sie wirklich erst im Laufe der Zeit aus dem

1) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 138.

Aristol entsteht. Ferner müsse der Beweis für die bei Behandlung des Aristols mit Eisessig stattfindende Zersetzung auf dem Wege der quantitativen Analyse erbracht werden. In den von Goldmann gegen die von Reuter angegebene Thymolidentitätsreaction geltend gemachten Einwänden vermisst letzterer Angaben, wie sich Thymol und Dithymol quantitativ chemisch differenziren lassen, und ob diese beiden Körper in der That sich gegen Schwefelsäure und Eisessig verschieden verhalten.

F. Goldmann [1]) bemerkt hierzu, dass er in dem durch „Reinigung" mit Eisessig erhaltenen Körper 30,1 % Jod gefunden habe, während das Dijoddithymol etwa 46 % Jod enthält, und glaubt damit auch quantitativ den Beweis erbracht zu haben, dass das Aristol durch Behandlung mit Eisessig eine elementare Veränderung erfährt.

Als *Lösungsmittel für Aristol* findet gewöhnlich Oel (Mandelöl) Verwendung. Wie Goldmann [2]) mittheilt, muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass die ölige Aristollösung filtrirt werden muss, weil es nicht ausgeschlossen ist, dass eine unfiltrirte Lösung gallertartig und dadurch zu Einspritzungen ungeeignet wird. Der Rückstand, welcher auf dem Filter bleibt, rührt von einer in Oel unlöslichen organischen Jodverbindung her, welche sich durch Wasser wohl ausziehen lässt, sich aber beim Trocknen des Productes immer wieder neu bildet und demnach einen constanten Begleiter des Aristols bildet. Es ist dies derselbe Rückstand, welcher bei einer Lösung des Aristols in Alkohol oder Aether zurückbleibt und der sich durch Auswaschen mit Aether rein darstellen lässt.

Zur *Darstellung von Aristol* empfiehlt M. Marty [3]) folgende durch Erwärmen bewerkstelligte Lösung: 5 g Thymol, 5 g Aetznatron, 5,8 g Kaliumjodid, 34,2 g destill. Wasser, nach dem Erkalten in 250 g einer concentrirten Natriumhypochlorit-Lösung zu giessen. Das Aristol scheidet sich sofort aus.

G. M. Beringer [4]) empfiehlt folgendes Verfahren: 15 g Thymol und 20 g Aetznatron werden in 250 cc Wasser gelöst, 6,25 g Jod und 8,3 g Kaliumjodid in der gleichen Menge Wasser und beide Lösungen gemischt, wobei eine opalescirende Lösung mit deutlich grünem Stich resultirt und der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder auflöst. Es wird nun eine Lösung von Natriumhypochlorit unter fortwährendem Umrühren solange zugesetzt, bis ein Niederschlag nicht mehr entsteht, wozu 650 bis 700 cc erforderlich sind. Der lichtbraune Niederschlag wird auf Filtrirpapier bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur im Dunkeln getrocknet. Das Thymol darf kein Thymen enthalten, sonst entsteht Jodoform, wodurch das Product verunreinigt wird.

Radlauer's Antiseptin (Zincum boro-thymolicum jodatum) ist

1) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 186. 2) Apoth.-Ztg. 1891, 341.
3) durch Pharm. Post 1891, 161.
4) Amer. Journ. of Ph. durch Pharm. Post 1891, 468.

nach den Untersuchungen von F. Goldmann[1]) nicht etwa eine „Combination“ des Zinkjodides mit Zincum boro-thymolicum, auch nicht eine Verbindung Zincum boro-thymolicum, sondern ein Gemisch bestehend aus etwa 85 Th. Zinksulfat, 2,5 Th. Zinkjodid, 2,5 Th. Thymol und 10 Th. Borsäure, welche Zahlen übrigens in etwas bei den verschiedenen Sendungen schwanken werden. Die von Goldmann vorgenommenen Untersuchungen sind von ihm ausführlich mitgetheilt worden.

Ueber *Braunkohle und Braunkohlentheerkreosot;* von Thede[2]). Verfasser hat bei der Verarbeitung von fossilen Hölzern (Lignite) der Tertiärperiode einen hohen Kreosotgehalt (etwa 50 %) der Destillate beobachtet, und hat das aus diesen Ligniten erhaltene Kreosot mit dem aus Buchenholztheer dargestellten verglichen. Bei den Versuchen wurden die Lignite von der erdigen Braunkohle getrennt und die fossilen Nadelhölzer, die fossilen Laubhölzer und die erdige Braunkohle für sich verarbeitet. Die zerkleinerten Lignite der Laub- und Nadelhölzer wurden in einer passenden Glasretorte einer Abschwelung unterworfen; sie lieferten hierbei eine grosse Menge brennbares Gas, und das angeschwelte Wasser reagierte sauer, seine Hauptbestandtheile sind Holzessig neben Buttersäure und Baldriansäure. Die erdige Braunkohle liefert ein alkalisches Schwelwasser, es enthält neben Ammoniak Methylalkohol, Aethylamin, Aldehyd u. s. w. Die Lignite ergaben 4,5 bis 5,5 % Theer, entsprechend 2 bis 2,5 kg Theer für den Hectoliter Kohle. Aus dem Theer wurde durch Destillation das Rohöl gewonnen und aus diesem durch Behandeln mit Natronlauge und weiterhin mit Schwefelsäure das Rohkreosot; es lieferten die fossilen Nadelhölzer 30 bis 35 % Rohkreosot, die fossilen Laubhölzer 45 bis 50 % Rohkreosot, die erdige Braunkohle 6 bis 11 % Rohkreosot. In nebenstehender Tabelle ist das Verhalten der gewonnenen Kreosote gegen verschiedene Reagentien zusammengestellt, wobei sowohl das Kreosot aus Buchenholztheer als auch die Carbolsäure den gleichen Prüfungen unterworfen wurden. In Glycerin waren die Kreosote sämmtlich unlöslich. Die qualitativen Unterschiede der Kreosote sind gering, und nach der Ansicht des Verfassers könnte man die Kreosote (genügend gereinigt) in der Therapie wahrscheinlich einander substituiren, wenn es möglich wäre, das Braunkohlentheerkreosot von seinem unangenehmen Geruche zu befreien. v. Boyen hat mit Erfolg Versuche in dieser Richtung angestellt durch Abblasen des Rohkreosots mit Dampf, Entwässern mit Chlornatrium oder Chlorcalcium und nochmaliges Rectificiren über Bleiweiss zur Entfernung des H_2S.

Rosenthal hat neuerdings aus dem Steinkohlentheerkreosot Carbolsäure in schönen Krystallen erhalten; da nun das Kreosot aus erdiger Braunkohle sowohl in seinem spec. Gewicht wie Siedepunct und dem Verhalten gegen Reagentien eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Phenol zeigt, so vermuthet Verfasser, dass auch in

---

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 494. 2) Pharm. Centralb. 1891, 32, 233.

	Kreosot aus Ligniten	Kreosot aus erdiger Braunkohle	Kreosot aus Buchenholztheer	Carbolsäure
spec. Gew.	1,01	1,15	1,04	1,06
Siedepunct	209° C.	195° C.	213° C.	183,5° C.
Einige Tropfen mit H_2O verdünnt und mit Fe_2Cl_6 versetzt	graubraun	schmutzig blaugrün, bald grau werdend	schmutzig braun	lila, Farbe schwach werdend
In Weingeist gelöst mit überschüssiger H_2SO_4 versetzt	bläulich-grau	carmoisin- bis gelbroth, Farbe bleibt	röthlich-grau bis grau	blauroth
Mit gleichen Theilen Collodium geschüttelt	helle, etwas dicke Flüssigkeit	gelbliche, sirupdicke Flüssigkeit	gelbliche, klare dicke Flüssigkeit	Gallerte
Mit gleichen Theilen NH_3 gemischt	trübe, scheidet einen Theil wieder ab	ebenso	ebenso	klar mischbar

diesem Kreosot etwas Phenol enthalten ist. Obgleich in dem Buchenholztheerkreosot noch keine Carbolsäure nachgewiesen ist, so hält es Verfasser doch für wünschenswerth, dieses Kreosot nach der von Rosenthal angegebenen Methode auf Kresol und Phenol zu prüfen.

Reingewinnung von Kreosot. Ein Verfahren zur Abscheidung von Phenolen und Kresolen aus dem Kreosot erhielt Paul Riehm [1]) sub D. P. 53307 vom 25. December 1889 patentirt. Nach diesem Verfahren werden die Rohphenole in der Wärme unter Zusatz von Wasser mit Barythydrat neutralisirt. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung erhält man durch fractionirte Krystallisation die verschiedenen Baryumphenolate. Das Barytsalz des Phenols löst sich in 40 % seines Gewichts an Wasser von 100° C., das Salz des Orthokresols erfordert zur Lösung 150 %, das des Parakresols 325 % Wasser von 100° C. Das in siedendem Wasser sehr leicht lösliche Metakresolsalz bildet beim Eindampfen schliesslich eine schmierige Masse, die nicht krystallisirt. Auch kann man durch fractionirte Neutralisation des Phenolgemisches mit Barythydrat die einzelnen Phenole in Lösung bringen, um die entstehenden Salze nach der Krystallisation durch Mineralsäuren zu zersetzen.

M. Choay [2]) empfiehlt nachstehende Methode zur Abscheidung der durch Destillation schwer zu entfernenden Reste Phenol

1) Pharm. Ztg. 1891, 64.
2) Répert. de Pharm. 1891, 259; durch Pharm. Ztg. 1891, 485.

aus dem Kreosot: Das Destillat vom Siedepuncte 200—210° wird mit Glycerin und darauf mit Wasser versetzt, wobei das Phenol in Lösung geht. Das gewaschene Kreosot wird hierauf getrocknet und im Vakuum destillirt. Auf diese Weise soll eine farblose Flüssigkeit von angenehm guajakolartigem Geruche erhalten werden, welche weder auf den Magen noch bei subcutaner Anwendung auf die Haut unbeabsichtigte Nebenwirkungen herbeiführt.

Zur *Charakteristik des reinen Kreosots;* von Catillon[1]).

Ueber die *Flüchtigkeit des Kreosots bei Zimmertemperatur mit Rücksicht auf gebräuchliche Arzneiformen desselben;* von A. Reissmann[2]). Um die Flüchtigkeit des Kreosots bei gewöhnlicher Temperatur in Substanz und in Form von Pillen kennen zu lernen, brachte Verfasser 1 g Kreosot auf einem Uhrglase in den Waagekasten einer Waage und bestimmte in Zwischenräumen von 3 bis 4 Tagen den Gewichtsverlust. Ferner wurden 20 Stück Kreosotpillen (enthaltend 1 g Kreosot) mit Cacaoüberzug und 20 Stück Kreosotpillen, die mit Zucker überzogen waren, in Pappschachteln stehen gelassen und das Gewicht beider Arten von Pillen gleichfalls in Zwischenräumen von 3 bis 4 Tagen bestimmt. Das im Uhrglase befindliche Kreosot verdampfte in der ersten Woche täglich durchschnittlich 2,7 % seines Gewichts, in der zweiten 2,5 %, in der dritten 2,3 % und in der vierten 1,9 % täglich. In vier Wochen waren 65,6 % verflüchtigt. Die mit Cacaoüberzug versehenen Pillen nahmen im Durchschnitt (auf 1 g Kreosot berechnet) täglich 0,8 % (8 mg) ab; nach vier Wochen betrug ihr Gesammtverlust 22,4 % Kreosot. Die kandierten Pillen zeigten einen täglichen Verlust von 0,2 % (2 mg), in vier Wochen einen solchen von 5,6 %. Auf Grund dieser Zahlen räth Verfasser, Kreosotpillen in Apotheken nur in dicht geschlossenen Glasgefässen aufzubewahren, von dem Ueberziehen der Kreosotpillen abzugehen und dieselben mit Zucker, dem etwas Stärkemehl zugefügt ist, zu überziehen, da sich diese Pillen unbedenklich in Pappschachteln ohne sehr grossen Kreosotverlust dispensieren lassen. Am zweckmässigsten erscheint die Dispensation des Kreosots in Gelatinekapseln, bei denen jeglicher Verlust ausgeschlossen ist.

Guajakol. Ueber das *Mengenverhältniss des chemisch reinen Guajakols im Kreosot und über Eigenschaften des ersteren* berichtete J. Bongartz[3]). Bekanntlich besteht das Buchenholztheerkreosot aus einem Gemische von viel Guajakol mit wechselnden Mengen der verschiedenen Kresole, Kreosole und Xylenole. Durch Abscheidung des Guajakols aus der ätherischen Lösung des Kreosots vermittelst concentrirter alkoholischer Kalilauge als Kaliumverbindung, ist eine quantitative Bestimmung des Guajakols nicht zu erzielen, einerseits wegen der gleichzeitigen Abscheidung des Kreosols als Kaliumsalz, andererseits wegen der theilweisen

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1891, 24, 41.
2) Pharm. Centralh. 1891, 203. 3) Apoth. Ztg. 1891, VI, 697.

Löslichkeit des Guajakolkaliums in Alkohol. Versuche, das Guajakol in Form seiner Benzoylverbindung zur Wägung zu bringen, scheiterten an der Anwesenheit der oben genannten Nebenphenole, welche fast ohne Ausnahme mit der Benzoësäure flüssige Verbindungen bilden und so das Benzoylguajakol vollständig in Lösung halten; eine weitere ungünstige Beeinflussung liegt in dem niedrigen Schmelzpunct des Benzoylguajakols sowie in der leichteren Löslichkeit ersterer Verbindung in Alkohol. — Um die Ausbeute an Benzosol aus dem medicinalen Kreosot zu erfahren und auf diese Weise einen Aufschluss über das Mengenverhältniss des Guajakols zu gewinnen, wurde zu dem Zwecke das Guajakol und Kreosol ohne vorherige Fractionirung direct aus dem Kreosot durch alkoholische Kalilauge abgeschieden. Das aus den scharf abgepressten Kaliumverbindungen mittels verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene Gemisch dieser beiden Phenole wurde sodann ohne Rücksicht auf den Siedepunct rectificirt und hierauf in die Benzoylverbindung übergeführt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol bei Temperaturen unter 0° C. gelang es, den grössten Theil des Guajakols als feste Benzoylverbindung zu gewinnen, und zwar in einer Ausbeute, welche einem Gehalte von 40 bis 50 % chemischreinen Guajakols im Kreosot entspricht. — Ein Guajakol vom spec. Gewicht 1,117, wie solches in den Lehrbüchern angegeben wird, enthält noch grössere Mengen von Kreosol und Kresol; das spec. Gewicht des chemisch reinen Präparats muss demnach ein höheres sein. Zur Darstellung des letzteren wurde chemisch reines, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus reinem Alkohol geruchlos erhaltenes Benzosol, vom constanten Schmelzpuncte 45° C., mit einer zur Bindung der Benzoësäure berechneten Menge alkoholischer Kalilauge durch Kochen am Rückflusskühler verseift. Nach Abdampfen des Alkohols, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des ätherischen Auszuges wurde das Guajakol als eine etwas gefärbte, angenehm riechende Flüssigkeit erhalten. Durch nochmaliges Auflösen in verdünnter Natronlauge und Filtriren wurden geringe Mengen des Benzoësäureäthylesters, welcher sich beim Verseifen zum Theil bildet, entfernt. Das durch Abscheiden aus dem Filtrate mittels verdünnter Schwefelsäure gewonnene Guajakol wurde nunmehr mit verdünnter Sodalösung, sodann mit Wasser tüchtig geschüttelt, getrocknet und rectificirt. Das Präparat ging bis auf einen kleinen Theil bei 206 bis 207° C. über. Es besitzt das spec. Gewicht 1,133 bei 15° C. In Wasser von 15° C. ist es im Verhältniss von 1:85, in Pentrolbenzin im Verhältniss von 1:8 löslich. In seinem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure unterscheidet es sich von den verschiedenen Handelspräparaten dadurch, dass es mit derselben nur eine schwache Gelbfärbung hervorruft, welche durch geringen Zusatz von Aceton kirschroth wird, während die Handelspräparate durch Schwefelsäure direct mehr oder weniger roth gefärbt werden. Durch längere Einwirkung des Lichtes wird die Farbe des chemisch

reinen Guajakols anscheinend nicht verändert, versetzt man jedoch einige Tropfen eines solchen, dem Lichte ausgesetzten Guajakols mit concentrirter Schwefelsäure, so tritt nach kurzem Stehen eine blaurothe Färbung auf. Beim Destilliren eines solchen Präparates verbleibt im Kölbchen ein gelblich gefärbter dickflüssiger Rückstand. Es scheint demnach durch die Einwirkung des Lichtes und wahrscheinlich auch der Luft eine Verharzung des Guajakols stattzufinden, ein Process, welchen bekanntlich das Guajakol sehr leicht bei Gegenwart von Alkali erleidet. Die Producte dieser Verharzung oder Oxydation bilden demnach die Ursache der directen Rothfärbung des Guajakols durch concentrirte Schwefelsäure. Jedoch auch selbst das aus dem Benzosol gewonnene, frisch rectificirte Präparat giebt unter gewissen Bedingungen direct mit concentrirter Schwefelsäure eine mehr oder weniger rothe Färbung, nämlich dann, wenn letztere geringe Spuren Salpetersäure enthält. So liefert z. B. ein salpetersäurehaltiges Wasser, über eine Lösung von chemisch reinem Guajakol in reiner concentrirter Schwefelsäure geschichtet, an der Berührungsfläche eine deutliche Rothfärbung, welche Reaction zum Nachweise geringer Spuren Salpetersäure im Wasser jedoch der Diphenylamin- und Brucinprobe gegenüber keinen Vorzug besitzt. — Zur Garantie eines möglichst hohen Guajakolgehaltes dürfte nach den oben angeführten Thatsachen auch die Forderung eines noch höheren spec. Gewichts für Guajakol und Kreosot einige Berechtigung haben.

Guajakol soll sich, wenn es rein ist, nach P. Marfori [1]) in 60 Volumen Wasser lösen. Einige Tropfen Guajakol, mit Kalihydrat und etwas Wasser erwärmt, sollen nach Zusatz von Chloroform und nochmaliger Erwärmung eine rein purpurrothe Färbung geben, während bei unreinem Guajakol die Färbung undeutlich wird. Guajakol 1 Tropfen giebt, mit einigen Tropfen Schwefelsäure gemischt, eine bleibende purpurrothe Färbung, Kresol jedoch eine gelbliche.

Zur *Prüfung des Guajakols und des Benzosols;* von J. Bongartz [2]). Die Angabe von Marfori, dass reines Guajakol mit conc. reiner Schwefelsäure eine beständige purpurrothe Färbung geben soll, während bei Anwesenheit von nur Spuren Kreosot (Kreosol, Kresol u. s. w.) die Mischung schmutzig graugrün erscheint, hat Bongartz einer Nachprüfung unterzogen und gefunden, dass diese Reaction dem reinen Guajakol nicht zugeschrieben werden kann, sondern im Gegentheil eher einen Beweis für die Unreinheit des Präparats abgiebt, um so mehr, da auch das Kreosot Pharm. Germ. III mit Schwefelsäure eine sehr beständige kirschrothe Färbung hervorruft, ebenso der aus der Guajakoldarstellung resultirende destillirte Rückstand, hauptsächlich aus Kreosolen bestehend, sowie auch eine aus der Kahlbaum'schen Fabrik stammende Probe Kreosol.

---

1) durch Apoth.-Ztg. 1891, 96. 2) Pharm. Ztg. 1891, 36, 370.

Es scheint mithin diese von Marfori beobachtete Rothfärbung einem über dem höchsten Siedepuncte des Kreosots resp. Kreosols siedenden Bestandtheile des Buchenholztheeres zuzukommen, welcher bei der Darstellung des Kreosots zum Theil in die niedrig siedenden Fraktionen desselben übergeht und auch dem aus Guajakolkalium dargestellten Guajakol noch in grösseren oder geringeren Mengen anhaftet. Letzteres gab nämlich mit conc. Schwefelsäure eine kirschrothe Färbung, während bei Benzosol (dem Benzoësäureester des Guajakols Schmp. 44—45° C.) sowie mit dem durch Verseifen daraus dargestellten Guajacol eine sehr beständige Gelbfärbung erhalten wurde. Bezüglich der Reinheitsprüfung des Guajakols ist demnach ausser dem spec. Gewichte 1,117, dem Siedepuncte 202—203° C., der reinen Gelbfärbung durch Schwefelsäure, hauptsächlich auch der Geruch des Präparates ausschlaggebend, welcher ein angenehmer, durchaus frei von jedem Geruche der unreinen Carbolsäure und des Kresols sein muss. Eine derartige Reinheit des Präparates ist jedoch nur durch voraufgegangene Darstellung und Reinigung eines festen Esters durch Umkrystallisiren bis zum constanten Schmelzpuncte zu erreichen. — Auch beim *Benzosol* ist ausser dem Schmelzpunct (nicht unter 44° C. zum Unterschied von Salol), dem Verhalten gegen Schwefelsäure, wobei selbst bei längerem Stehen nur eine hellgelbe Färbung eintreten darf, auch der nur dem reinen Guajakol eigenthümliche Geruch maassgebend, welcher beim Verseifen des Präparates mit der $1^1/_2$ fachen Menge officineller Kalilauge und Alkohol auftritt. Eine sehr characteristische Unterscheidungsreaction für Salol und Benzosol, welche auch für letzteres als Identitätsreaction neben den oben bereits angegebenen Prüfungen verwendet werden kann, beruht in dem Verhalten beider Verbindungen gegen concentrirte Schwefelsäure bei Gegenwart von wenig Aceton. Während Salol nur eine bleibende Gelbfärbung mit röthlichem Stich giebt, tritt bei Benzosol eine prachtvolle kirschrothe bis purpurrothe Färbung auf, welcher Unterschied noch deutlicher wird beim Schütteln mit der doppelten Menge Chloroform. Durch diese Reaction ist Benzosol, sowie reines Guajakol noch in Mengen von 1 mg scharf nachweisbar.

Eduard Lücker [1]) gelangt hinsichtlich des Werthes der Marfori'schen Reaction zu derselben Schlussfolgerung wie Bongartz.

Nach dem der Firma Dr. F. v. Heyden [2]) in Radebeul patentirten Verfahren geschieht die *Reindarstellung von Guajakol und Kreosol* durch Ueberführung von Mischungen derselben mit anderen Phenolen, wie sie im Destillat des Buchenholztheers enthalten sind, in ihre Baryumsalze und Trennung der schwer löslichen Baryumsalze des Guajakols und Kreosols von den leichter löslichen der beigemengten Phenole. Aus den mit Salzsäure zerlegten Baryumsalzen des Kreosols und Guajakols werden letztere

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 377. 2) ebenda 240.

mit Wasserdampf übergetrieben und durch Rectification getrennt (s. auch S. 397).

Guajakolcarbonat ist von der Firma F. v. Heyden Nachf. in Radebeul-Dresden in den Handel gebracht. Das Guajakolpräparat bildet nach J. Reich[1]) ein fein mikrokrystallisches Pulver, ist in Wasser unlöslich, etwas löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, nicht in Glycerin und nur wenig in fetten Oelen. Es schmilzt bei 85° C. und besitzt eine der Formel $CO(OC_6H_4OCH_3)_2$ entsprechende Constitution. Man stellt diesen Ester der Kohlensäure dar durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd (1 Mol.) in eine alkalische Lösung von Guajakol (2 Mol.). Das sich ausscheidende Carbonat wird mit Soda und Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Durch Alkalien ist das kohlensaure Guajakol leicht verseifbar. In seinem chemischen und physiologischen Verhalten gleicht es dem Salol, wie dieses passiert es im Organismus den Magen unzersetzt, um sich erst im Darm allmählich in seine Componenten: Kohlensäure und Guajakol zu spalten, so dass letzteres absorbirt werden kann, ohne giftig zu wirken.

Guajacolsalicylat[2]) ist ein weisser, krystallinischer, geschmack- und geruchloser Körper, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Schmelzpunct etwa 65° C. In seinem chemischen und physiologischen Verhalten ist das Guajacolsalicylat dem Benzosol sehr ähnlich. Durch die Versuche Bovet's wurde gezeigt, dass die Verbindung sowohl im Darmkanal als auch in Fäulnissgemengen in ihre beiden Componenten gespalten wird; es kann deshalb das Präparat als gutes Desinfectionsmittel des Darms angesehen werden.

Benzoyl-Guajakol (Benzosol). Bald nach dem Einnehmen von Benzosol entsteht ein leichter Guajakol-Geschmack, welcher aber nicht lange anhält und in keiner Weise belästigt. Die angenehmste Form der Darreichung ist nach Walzer[3]) diejenige von Pastillen mit Cacao und Zucker oder mit Zusatz von Pfefferminzöl. — Was die Zerlegung des Benzosols in Benzoësäure und Guajakol und die Resorption beider im Magendarmkanal anbetrifft, so konnte das letztere bereits nach einer halben Stunde im Harn und Speichel nachgewiesen werden. Man destillirt den Harn oder Speichel mit etwas verdünnter Schwefelsäure ab, setzt zu dem wasserklaren Destillat, in dem man schon mit dem Geruchssinn das Guajakol wahrnehmen kann, in einem Reagensglas von einer stark verdünnten Eisenchloridlösung (etwa 2 bis 3 Tropfen Liq. Ferri sesquichl. auf ein Reagensglas voll Wasser) eine geringe Menge hinzu. Es färbt sich dann beim Vorhandensein von Guajakol die anfangs fast wasserhelle Flüssigkeit nach und nach rothbraun und zwar um so intensiver, je mehr Guajakol im Harn oder Speichel war. Auch im Schweiss lässt sich nach derselben Methode das Guajakol des Benzosols nachweisen. Die

1) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. 1891, 725.
2) Ber. von E. Merck, Jan. 1891. 3) Pharm. Centralh. 1891, 359.

Benzoësäure wird grösstentheils als solche, theils als Hippursäure ausgeschieden.

Styrakol, der Zimtsäureester des Guajakols, also ein Cinnamyl-Guajakol, ist ein Concurrent des Tuberculins und anderer Mittel gegen Schwindsucht. Behufs Darstellung werden nach dem A. Knoll & Co.[1]) ertheilten Patent gleiche Moleküle Guajakol und Zimtsäurechlorid bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht und nach 2 Stunden kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt; die Masse wird mit siedendem Alkohol aufgenommen und filtrirt, beim Erkalten scheidet sich das Styrakol in langen Nadeln krystallinisch ab. Die Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Der Körper schmilzt bei 130° C. Bei der Darstellung kann an Stelle des freien Guajakols ein Alkali- oder Erdalkalisalz desselben, an Stelle des Zimtsäurechlorids das Zimmtsäureanhydrid genommen werden. Das Styrakol soll stark antiseptisch wirken, soll zur Hemmung von Gährungs- und Fäulnissprocessen, zur Förderung der Heilung von Wunden und Geschwüren, ferner innerlich bei chronischem Blasenkatarrh, Gonorrhoe, sowie Magen- und Darmkatarrh Verwendung finden.

Sulfaminol (Thiooxydiphenylamin), E. Merck[2]) sub. D.R.-P. No. 52827 patentirt, ist ein hellgelbes, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, das sich leicht in Alkalien, schwieriger in Alkalicarbonaten löst. Von Alkohol und von Essigsäure wird es aufgenommen, die Lösungen sind hellgelb gefärbt. Beim Erhitzen bräunt sich das Sulfaminol, wird weich und schmilzt dann bei ca. 155° C. Bei innerlicher Darreichung tritt das Sulfaminol im Harne als Oxydiphenylamin auf, ausserdem kann man auch Schwefelsäure in erheblich vermehrter Menge gegenüber dem Gehalte des normalen Harnes nachweisen. — *Sulfaminol-Eucalyptol* ist eine 8 %ige Auflösung von Sulfaminol in Eucalyptol, welche zu Einpinselungen bei Kehlkopftuberculose Verwendung findet.

Thiooxydiphenylamin wird nach einem Lange[3]) patentirten Verfahren durch Erhitzen von Salzen des Oxydiphenylamins mit Schwefel unter Zusatz von Alkalien, Alkalicarbonaten oder Alkalipolysulfiden dargestellt.

Phenylhydrazinderivate. Die Darstellung eines Körpers, welcher alle Eigenschaften eines Pyrazolons zeigt, erhielten die Höchster Fabriken patentirt (D. R.-P. 55117). Das Verfahren ist folgendes: 1 Mol. Natriumäthylat mit 3 Mol. Essigäther überschichtet und mit 1 Mol. Ameisensäureäther versetzt bleibt 12 Stunden in Eiswasser stehen. Das breiartig erstarrte Gemisch wird mit Eiswasser und Aether ausgeschüttelt und die alkalische Lösung in die essigsaure Lösung eines Moleküls Phenylhydrazin einlaufen gelassen. Hierbei entsteht das Hydrazon $C_6H_5NH-N=CH.CH_2.COOC_2H_5$. Wird letzteres mit dem

1) Pharm. Centralh. 1891, 170. 2) Ber. v. E. Merck 1891, Januar.
3) Durch Pharm. Centralh. 1890, 628.

genannten Reactionsgemisch in Toluol, Benzol oder dergl. gelöst und ca. 2 Stunden erhitzt, so krystallisirt beim Erkalten der pyrazolonartige Körper in derben Krystallen vom Schmelzpunct 152—154 ° heraus [1]).

Dehydromethylphenylhydrazin, dargestellt aus β-Brom-, Chlor- oder Jodpropionsäure, ist ein neues Fiebermittel und bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle, welche bei 120 ° schmelzen [2]).

Die *Darstellung aromatischer Glykokollderivate* ist Wilhelm Majert [3]) patentirt. Glykokollanilid, o-, m- und p-toluid, des o-, m- und p-anisidin, o- und p-phenetidin und Glykokolldiphenylamin werden dargestellt, indem man überschüssiges wässeriges oder alkoholisches Ammoniak auf die entsprechenden Chlor- oder Bromacetverbindungen einwirken lässt. Lässt man statt Ammoniak Dimethylanilinlösung einwirken, dann erhält man Dimethylglykokollanilid. Die genannten Verbindungen sollen als Antipyretica Verwendung finden.

Gallacotophenon. Als Ersatz des Pyrogallols in der Dermatologie empfiehlt v. Rekowski [4]) das von Nencki entdeckte, mehrfach in der Farbentechnik zu findende Gallacotophenon. Dasselbe ist ebenfalls ein Trioxybenzol wie das Pyrogallol, enthält aber an Stelle eines H im Benzolkern eine Methylketongruppe, $C_6H_2(CH_3CO)(OH)_3$. Vor dem Pyrogallol hat der Körper voraus, dass er sich in alkalischer Lösung langsam oxydirt und sich durch eine relative Ungiftigkeit auszeichnet. Das Gallacotophenon ist in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht und in Glycerin in jedem Verhältniss löslich. Es besitzt den Schmelzpunct 170 °.

Die *Löslichkeit des Gallacotophenons in kaltem Wasser* kann erhöht werden durch Zusatz von Natriumacetat. Bei einem Zusatz von 30 g des letzteren können 4 g Gallacotophenon in 100 cc Wasser, welches jedoch vorher erwärmt werden muss, in Lösung bleiben [5]).

c. Alkohole, Säuren und zugehörige Verbindungen.

Die *Darstellung von Glyceriden aromatischer Säuren,* D. R.-P. 58396 für Paul Fritsch [6]), geschieht durch Erhitzen der Dichlorhydrinäther der Benzoë-, Salicyl-, *p*-Kresotin- und Anissäure mit äquivalenten Mengen der Salze dieser Säuren. Das *Disalicylbenzoin,* das *Tribenzoin,* Trisalicylin und Trianisin krystallisiren aus Aether in Nadeln, das *Dibenzosalicylin* bleibt ölig und krystallisirt nicht. Die Triglyceride der aromatischen Säuren sind ebenso wie die Fette unlöslich in Wasser, schwer löslich

1) Pharm. Ztg. 1891, 201. 2) durch Pharm. Post, 1891, 191.
3) Pharm. Ztg. 1891, 758. 4) ebenda 628.
5) Therap. Monatsh. 1891, 487.
6) Pharm. Ztg. 1891, 742; Ber. d. d. chem. Gesellschaft 1891, 24, 779.

in Alkohol, leicht in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Studien über das Saccharin; von C. Kornauth [1]). Die interessanten Untersuchungen des Verfassers wurden alle mit dem Saccharinum purum der Fabrik Fahlberg's in Salbke-Westerhüsen angestellt. Die Versuche, deren Einzelheiten aus dem Originale näher zu ersehen sind, beschäftigen sich 1. mit dem Einfluss des Saccharins auf Saccharomyces cerevisiae; 2. wird das Verhalten des Saccharins gegen andere Mikroorganismen und Enzyme behandelt; sodann wird 3. die Verwendung von Saccharin zur Conservirung von Obst besprochen und schliesslich werden noch 4. die Ergebnisse von Fütterungsversuchen mit Saccharin an Kaninchen, Hunden, Enten und Schweinen mitgetheilt. Aus seinen Versuchen zieht Verfasser die folgenden Schlüsse: 1. Dem Saccharinum purum Fahlberg's kommen schwache antiseptische Eigenschaften zu. 2. Die Verfütterung selbst von practisch ganz unmöglichen Dosen von Saccharinum purum an Hund, Ente und Schwein lässt auch durch lange Perioden hindurch fortgesetzt in keiner Weise eine schädigende Wirkung auf deren Organismus erkennen. 3. Ebensowenig wird hierdurch der Ausnutzungscoefficient des Futters vermindert. 4. Die behauptete Abneigung der Thiere gegen das Saccharin war in den betreffenden Fällen nur individuell und lässt sich in keiner Weise verallgemeinern.

Der Name *Glusidum* ist in dem neuen Nachtrag zur britischen Pharmakopoe als Bezeichnung für *Saccharin* eingeführt worden [2]).

Salicylsäure. Da die Erlangung möglichst *concentrirter Salicylsäurelösungen* häufig ein Bedürfniss ist, so hat Barnouvin [3]) die Verhältnisse studirt, in denen Salicylsäure mit Hilfe von Glycerin in möglichst wenig Wasser löslich gemacht werden kann. Danach ist eine Lösung im Verhältniss von Acid. salicyl. 1, Glycerin 28° 20, Aq. destill. 80 im Anfang klar, doch scheidet sich daraus alsbald Salicylsäure ab. Auf Zusatz von Wasser bleiben die Glycerinlösungen nur dann klar, wenn der Salicylsäuregehalt nicht mehr als 1 % beträgt. Eine solche klar bleibende Lösung ist zum Beispiel: Acid. salicyl. 1, Glycerin 28° 100, Aq. dest. 150.

Die *Reinigung der künstlichen Salicylsäure* ist nach G. Henderson [4]) unbedingt nothwendig, falls die Salicylsäure medicinischen Zwecken dienen sollte, da die der künstlichen Salicylsäure gewöhnlich anhaftenden Unreinlichkeiten, selbst in geringen Mengen, von schädlichem Einfluss auf den thierischen und menschlichen Organismus seien. Er schlägt vor, die künstliche Säure durch Calciumcarbonat in das Kalksalz überzuführen, durch Um-

1) Landwirthsch. Versuchsstat. 1891, 241.
2) Pharm. Centralb. 1891, 14.
3) Rép. de Pharm. 1891, 449; durch Pharm. Ztg. 1891, 670.
4) Journ. f. chem. Industrie 1890, 591; durch Pharm. Ztg. 1891, 15.

krystallisiren aus wässriger Lösung die farblosen Krystalle von der stark gefärbten, die Verunreinigungen enthaltenden Lauge zu trennen, das Kalksalz dann mit Salzsäure zu zersetzen und schliesslich die freie Säure mit kaltem Wasser zu waschen und aus verdünntem Alkohol zu krystallisiren.

Zur *Erkennung der Salicylsäure;* von G. Kottmeyer [1]). Vortmann schreibt in seiner „Anleitung zur Analyse organischer Stoffe" den normalen Salicylaten folgendes Verhalten zu: „Die wässerige Lösung der neutralen salicylsauren Salze giebt weder mit Chlorbaryum noch mit Chlorcalcium einen Niederschlag, auch dann nicht, wenn man die Mischung mit Ammoniak alkalisch macht, zum Sieden erhitzt oder mit dem gleichen Raumtheil Alkohol versetzt." Das hierin enthaltene Merkmal der Salicylsäure: Leichtlöslichkeit der Kalksalze, kommt derselben thatsächlich nicht zu und kann daher obige Angabe zur Identificirung der Salicylsäure nicht mit benutzt werden, wie aus nachfolgenden Thatsachen hervorgeht: 1. Versetzt man eine 20 %ige Lösung von neutralem Natriumsalicylat mit einer concentrirten (20 %ig.) Calciumchloridlösung, so scheidet sich beim Umschütteln sofort ein starker Niederschlag ab. 2. Eine 10 %ige Natriumsalicylatlösung mit dem gleichen Volum einer 10 %igen Calciumchloridlösung scheidet zwar weder beim Schütteln noch beim Erwärmen sofort einen Niederschlag ab, wohl aber geschieht dieses durch Zusatz von Ammoniak, besonders wenn gleichzeitig erwärmt wird. 3. Sogar noch eine 1 %ige Natriumsalicylatlösung mit einigen Tropfen concentrirter Calciumchloridlösung versetzt, scheidet nach Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak reichlichen Niederschlag ab. Derselbe tritt nach blossem Schütteln in der Kälte erst in einigen Minuten auf, beim Erwärmen aber fast sofort. — Diese anscheinend pulverigen Niederschläge bestehen aus kleinen Kryställchen. Mit Baryumchloridlösung giebt eine 20 %ige und auch eine 10 %ige Natriumsalicylatlösung nur eine starke Trübung, erstere mit geringem Niederschlag.

Zur *Darstellung von Calciumsalicylat* löst man nach S. Torjescu [2]) 300 g Natriumsalicylat in 500 cc Wasser, filtrirt und versetzt das Filtrat mit 10 cc Natronlauge (spec. Gew. 1,160). In diese Lösung filtrirt man eine neutrale Lösung von 100 g Calciumcarbonat in der eben erforderlichen Menge verdünnter Essigsäure. Der gesammelte Niederschlag wird ausgewaschen und bei höchstens 35° getrocknet. Das Calciumsalicylat bildet ein weisses krystallinisches, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich in 2000 Th. kaltem, leichter in kohlensäurehaltigem Wasser, sehr leicht in Essigsäure, Salpetersäure und Salzsäure löst. Es wird als Antidiarrhoicum in Gaben von 0,5—1,15 g allein oder mit Bismuth. salicylicum mit gutem Erfolge angewandt.

Wismuthsalicylat. Ueber *Formel und Zusammensetzung* des-

1) Pharm. Post 1891, 751.
2) Zeitschr d. österr. Apoth. Ver. 1891, 36, 629.

selben berichtet M. Garnaud[1]). Derselbe hat 18 Muster verschiedenster Provenienz untersucht. Bei 9 vermochte er keine freie Salicylsäure nachzuweisen, bei 5 solche von 0,5 bis 4,4 %, bei 4 solche von 13,3 bis 51,17 %. Es existiren somit im Handel sowohl mangelhaft dargestellte Fabrikate, als auch einfache Gemische. Der Wismuthoxydgehalt schwankte von 34 bis 68 % in den verschiedenen Marken. Theoretisch ist ein solcher von 64,21 % erforderlich. Die Formel des Bismuth. salicylicum ist nach ihm $= C_6H_4\langle{}^{COOBiO}_{OH}$.

Man ist bei der *Darstellung* des Wismuthsalicylats von der Idee ausgegangen, ein lösliches Wismuthsalz mit salicylsaurem Alkali umzusetzen und dadurch zu dem unlöslichen Bismuthum salicylicum zu gelangen. Da nun aber die Wismuthsalze in Wasser nicht ohne Hilfe von Säuren löslich sind, so liegt in diesem Umstand ein schweres Hinderniss der Ausführung der sehr einfachen Idee. Fügt man z. B. zu einer Lösung von Wismuthsubnitrat in verdünnte Salpetersäure eine Lösung von Natriumsalicylat, so tritt zwar auch eine theilweise Bildung von Wismuthsalicylat ein, andererseits aber scheidet die freie Salpetersäure einen Theil der Salicylsäure aus der Natriumverbindung aus, und das niedergefallene Salicylat ist mit freier Salicylsäure und Wismuthsubnitrat verunreinigt. Nun hat M. H. Causse[2]) gefunden, dass Ammoniumchlorid die Zersetzung gelöster Wismuthsalze durch Wasser zu verhindern vermag. Er berichtet darüber in den „Comptes rendus“ und giebt folgendes Verfahren an: Man nimmt 100 g Wismuthsubnitrat und löst dieselben in concentrirter Salpetersäure; die Lösung geht beim Erhitzen unter Entbindung salpetriger Dämpfe vor sich. Man lässt absetzen, giesst die geklärte Lösung in 1000 cc einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von Ammoniumchlorid und neutralisirt die freie Säure, indem man entweder Subnitrat hinzufügt, sodass dasselbe noch gelöst wird, oder schneller, indem man mit einer ammoniakalischen gesättigten Salmiaklösung vermischt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Hierauf versetzt man mit 120 g Natriumsalicylat und 500 g gesättigter Salmiaklösung, in einigen Sekunden erfolgt eine voluminöse Krystallisation von Wismuthsalicylat. Dasselbe hat die Zusammensetzung $Bi(C_7H_5O_3)_3 + 4H_2O$ und krystallisirt in farblosen, mikroskopischen Prismen, welche in Wasser unlöslich sind und durch Säuren und Alkalien, desgleichen durch Alkohol und durch höhere Temperatur zersetzt werden.

Natriumdijodosalicylat bildet weisse Blättchen oder lange platte Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. Das Präparat besitzt analgetische, antithermische und antiseptische Eigenschaften. Es ist anzunehmen, dass sich das Mittel in Folge

1) L'Union pharmaceut. 1891, März; durch Apoth.-Ztg. 1891, 254.
2) Compt. rend. durch Apoth.-Ztg. 1891, 361.

seiner ausgeprägten Eigenschaften besonders bei Hautkrankheiten parasitären Ursprungs als wirksam erweisen wird [1]).

Quecksilberdijodsalicylat ist ein amorphes, gelbes, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliches Pulver, in welchem das Quecksilber erst auf Zusatz von Säuren nachgewiesen werden kann. Gehalt an Quecksilber 20,5, an Jod 52 % [2]).

Wismuthnatriosalicylat ist eine weisse, pulverige Substanz, aus einem Gemenge von Wismuthsalicylat und Natriumsalicylat in molekularen Verhältnissen bestehend. Durch Wasser wird daraus das Natriumsalicylat entzogen; das Wismuthsalicylat bleibt ungelöst zurück [2]).

Lithiumdithiosalicylat. Die bekannten lösenden Wirkungen der Lithiumsalze brachten Baum [3]), den Erfinder der Dithiosalicylsäure, auf den Gedanken, auch das Lithiumsalz der Dithiosalicylsäure II darzustellen. Das Salz übte bei chronischen Fällen von Gelenkrheumatismus eine noch günstigere Wirkung aus als das Natriumsalz.

Salicylamid, welches durch Einwirkung von conc. wässerigem Ammoniak auf Salicylsäuremethyläther (oder Wintergrünöl) entsteht, empfiehlt Nesbitt [4]) ebenso wie die Salze des Salicylamids als Arzneimittel, da das Salicylamid geschmacklos, leichter löslich als Salicylsäure ist sowie sicherer und in kleineren Dosen als letztere wirkt. Das Salicylamid krystallisirt aus Aether in schönen gelben Blättchen, welche bei 142° nach Grimaux (132° nach Limpricht) schmelzen, ist löslich in Chloroform, Aether, Alkohol und Wasser (in kaltem Wasser 1 : 250), in heissem Wasser leicht löslich. Es reagirt sauer, löst sich in kohlensauren Alkalien, krystallisirt aber beim Concentriren dieser Lösungen unverändert wieder aus; die Salze des Salicylamids können daher nur durch Vereinigung des Amids mit den freien Basen (CaO, MgO u. s. w.) dargestellt werden. Die Salze sind leicht löslich in Wasser. — Nach Salicylamidgebrauch giebt der Harn, welcher monatelang ohne in Fäulniss überzugehen, aufbewahrt werden kann, mit Eisenchlorid die Salicylsäurereaction — ein Unterschied von den Amiden der Fettsäuren, wie Acetamid, welches unzersetzt ausgeschieden wird.

Acetyl-p-amidosalol (Salophen) ist nach Mittheilungen von F. Goldmann [5]) aus dem Bestreben hervorgegangen, an Stelle desjenigen Componenten, welcher das Nencki'sche Salol zu einem nicht ungefährlichen Körper macht, eine Verbindung zu setzen, welche nicht allein als solche dem Organismus eingeführt, sondern auch als Abspaltungsproduct diesem ungefährlich blieb, zugleich aber auch gewisse therapeutische Wirkungen entfalten konnte.

---

1) Bericht von E. Merck, Jan. 1891. 2) ebenda.
3) Pharm. Centralh. 1891, 169.
4) Therap. Gazette 1891, 686; durch Pharm. Centralh. 1891, 710.
5) Pharm. Ztg. 1891, 36, 773.

Das Salophen $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH \\ N\left\langle\begin{matrix}H \\ COCH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$ wird erhalten, wenn man in eine geschmolzene, auf 170° erhitzte Mischung von fast gleichen Mengen Salicylsäure und *p*-Nitrophenol unter Umrühren Phosphoroxychlorid einfliessen lässt. Der sich bildende Nitroester wird durch Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung reducirt. Nach dem Verdampfen des Alkohols wird Salzsäure hinzugefügt, das gebildete Chlorzinndoppelsalz des Salicylsäureamidophenylesters in Wasser gelöst, Zinn gefällt und nach dessen Entfernung durch Soda der Salicylsäureamidophenyläther abgeschieden. Man acetylirt nach den gewöhnlichen Methoden und lässt das Acetyl-*p*-amidosalol aus Benzol oder Alkohol krystallisiren. — Das Salophen — mit 51 % Salicylsäuregehalt — bildet kleine, dünne, geruch- und geschmacklose, neutral reagirende Blättchen, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, etwas löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei 187—188° und verbrennt auf dem Platinblech mit stark russender Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Sehr leicht und schon in der Kälte löst sich das Salophen bei Zusatz von Aetzalkalien. Beim Kochen wird diese Lösung von der Oberfläche aus beginnend bald blau, verliert bei erneutem Kochen die Färbung, um sie bei Zutritt der Luft wieder anzunehmen. Wenn diese Lösung mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt wird, so erhält man nach dem Verdunsten des letzteren einen Rückstand, der die Eigenschaften der Salicylsäure zeigt. Ebenso giebt die durch Aether von *o*-Oxybenzoësäure befreite wässrige Lösung die Indophenolreaction. Die Anwesenheit der Acetylgruppe ergiebt sich aus dem Auftreten des an seinem Geruche erkenntlichen Essigäthers, wenn man die concentrirte alkalische Lösung mit Salzsäure übersättigt und unter Zusatz von Alkohol kocht: es entwickelt sich der charakteristische Geruch des Essigsäureäthylesters. Durch Kochen mit Alkali tritt — wie eben gesagt — Spaltung in die Componenten ein; aber auch in der Kälte geht dieselbe, wenn auch langsamer, vor sich. Analog dem Salol bringt die alkoholische Lösung des Salophens eine gelbe Fällung in Eisenchlorid, nicht aber eine violette Färbung hervor. Wird dagegen Eisenchlorid zu einer Lösung des Salophens in Alkohol hinzugesetzt, so tritt die bekannte Salicylsäurereaction auf. Die wässrige Lösung des Salophens reagirt nicht auf Eisenchlorid. — Die Dispensation des Salophens erfolgt als feines Pulver oder in Form von comprimirten Tabletten. Im Organismus tritt eine Spaltung des Salophens in Salicylsäure und Acetyl-*p*-amidophenol ein, welche im Urin nachgewiesen werden können. Die Verseifung geht im alkalischen Darme vor sich. Der Zerfall des Salophens in der eben geschilderten Weise gab die Richtschnur für seine therapeutische Verwendung. Guttmann wies auf den günstigen Einfluss hin, den das Salophen insbesondere bei acutem Gelenkrheumatismus ausübt auf Schwellung, Schmerzen und Fieber,

welche unter Anwendung von 4—6 g Salophen pro die in relativ kurzer Zeit zum Schwinden gebracht wurden. Dabei wurde festgestellt, dass Dosen von 4—6 g und auch noch etwas darüber frei sind von jeder Nebenwirkung. — Das Salophen wurde den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld patentirt.

Ueber *Salolderivate in zuckerhaltigem Harn;* von L. Hunkiarbeyendrian [1]). Salol im Harn wirkt wie Zucker auf Kupferlösung beim Kochen reducirend ein und dreht die Ebene des polarisirten Lichtes im entgegengesetzten Sinne. Zur Unterscheidung von Salolderivaten und Zucker im Harn verfährt Verf. wie folgt: Nach Behandlung der Probe mit basischem Bleiacetat füllt man mit derselben eine Probirröhre von 15 cc zur Hälfte, fügt 5 cg salzsaures Phenylhydrazin und 20 cg Natriumacetat hinzu und erhitzt die gelb gefärbte Flüssigkeit eine halbe Stunde im siedenden Wasserbade. Nach dem Erkalten untersucht man den flockigen Niederschlag unter dem Mikroskop. Enthielt der Harn nur Glykose, so besteht der Niederschlag aus seidenartigen, mitunter zu Büscheln vereinigten Kryställchen von Phenylglykosazon. Waren nur Salolderivate zugegen, so ist der Niederschlag amorph und enthielt der Harn gleichzeitig Zucker und Salolderivate, so unterscheidet man im Niederschlage ein Gemenge beider Formen. — Schneller gelangt man zum Ziel, wenn man 100 cc des Harns mit 1 g Schwefelsäure und 50 cc reinen alkoholfreien Aethers schüttelt und in zwei Schichten trennen lässt. Die obere Schicht ist auf Salolderivate zu prüfen; man dampft sie ein, löst den Rückstand in wenig Wasser und setzt einige Tropfen Eisenchlorid hinzu. Bei Anwesenheit von Salolderivaten entsteht eine schön violette Färbung. Die untere Schicht wird dekanthirt, mit basischem Bleiacetat behandelt und nach der Filtration mittels des gewöhnlichen Verfahrens auf Glykose geprüft.

Dijodsalol (Phenylester der Dijodsalicylsäure) ist ein geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Präparat vom Schmelzpunct 133° C. Das Präparat soll eine günstige Wirkung bei Hautkrankheiten ausüben [2]).

Kresolsalicylat (Kresalol) hat man in der Form der Metaverbindung als Ersatzmittel des Jodoforms einzuführen versucht. Es ist eine in Wasser unlösliche, leicht in Alkohol und Aether lösliche Substanz, deren Schmelzpunct bei 74° C. liegt. Die Ortho- wie die Paraverbindung haben einen niedrigeren Schmelzpunct und ballen sich leicht zusammen. Man hat deshalb von ihrer Verwendung abgesehen; für den Export würde auch der niedrige Schmelzpunct (35° und 39° C.) ein erhebliches Hinderniss bilden [3]).

1) durch Pharm. Post 1891, 305.
2) Ber. von E. Merck, Januar 1891.
3) Handelsber. von Gehe & Co., April 1891, 54.

Benzoylamidophenylessigsäure wird nach dem den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. [1]) in Elberfeld sub No. 55026 patentirten Verfahren durch Versetzen von Amidophenylessigsäure in alkalischer Lösung mit der berechneten Menge Benzoylchlorid erhalten. Sie krystallisirt in weissen Nadeln, welche bei 175,5° C. schmelzen, und bildet sehr leicht lösliche Alkalisalze. Sie soll wegen ihrer desinficirenden Wirkung auf den Darm, eben so wie ihr Phenylester, dessen Darstellung der gleichen Firma sub. 55027 patentirt wurde, zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden.

Darstellung von Phenoldicarbonsäureestern und den entsprechenden Säuren. Nach dem Verfahren der Firma F. v. Heyden [2]) Nachfolger, D. R.-P. No. 56621, wird der Wasserstoff des Hydroxyls in den Alkylresten der drei Oxybenzoësäuren durch Alkalimetall ersetzt und die getrockneten salzartigen Verbindungen in einem Autoklaven bei 140 bis 180° mehrere Stunden hindurch mit Kohlensäure behandelt. Analog der Entstehung der Salicylsäure bilden sich hierbei Alkalisalze der sauren Ester der Phenoldicarbonsäuren. Aus der filtrirten Lösung werden diese durch Zusatz von Mineralsäuren ausgefällt und durch Abspaltung des Alkyls vermittels Salzsäure oder auf andere Art werden die freien Phenoldicarbonsäuren (Oxyphtalsäuren) aus diesen Oxyestersäuren gewonnen. Es entstehen: 1. aus gaultheriasaurem Natrium — β-Oxyisophtalsäure; 2. aus natrium-m-oxybenzoësaurem Aethylester — Oxyterephtalsäure; 3. aus natrium-p-oxybenzoësaurem Aethylester — α-Phenoldicarbonsäure.

Wismuthsubgallat (Dermatol) wird von den Höchster Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in den Handel gebracht und als Ersatzmittel für Jodoform empfohlen. B. Fischer [3]) giebt folgende *Darstellungsmethode* an: 15 Th. krystallisirtes Wismuthnitrat werden in 30 Th. Eisessig gelöst und diese Lösung mit 200—250 Th. Wasser verdünnt und filtrirt, worauf man unter Umrühren eine noch warme Lösung von 5 Th. Gallussäure in 200—250 Th. Wasser hinzufügt. Der entstehende gelbe Niederschlag wird gewaschen, bis das Filtrat weder sauer reagirt noch mit Diphenylamin die Salpetersäurereaction zeigt, und bei 100° getrocknet. Das Dermatol, ein ungiftiges, nicht reizendes Antisepticum, bildet ein safrangelbes, geruchloses, so gut wie geschmackloses, spec. schweres, feuchtes blaues Lackmuspapier schwach röthendes Pulver und ist unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, desgl. verdünnten Säuren. Conc. Salzsäure verwandelt es schnell in Wismuthchlorid, verdünnte Schwefelsäure löst es beim Erwärmen auf, conc. Schwefelsäure greift es in der Kälte nur wenig an, löst es aber beim Erwärmen. Salpetersäure wirkt in der Kälte nur wenig ein, in der Wärme erfolgt Lösung der Verbindung unter lebhafter Entwickelung von Stickstoffoxyden. Ammoniak wirkt in der Kälte sehr wenig ein. Natronlauge löst das Dermatol mit Leichtigkeit und ohne Abscheidung von Wis-

1) Pharm. Ztg. 1891, 98. 2) ebenda 428. 3) ebenda 400.

muthhydroxyd auf; die ursprünglich gelbe Lösung wird durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft sehr bald roth. Durch Schwefelwasserstoff, ebenso durch Schwefelammonium wird das Salz unter Abscheidung von Wismuthsulfid zersetzt. Es wird weder durch Luft noch durch Licht, noch auch durch eine Temperatur von 100° zersetzt (kann also sterilisirt werden), auch ist es nicht hygroskopisch. — Die *Prüfung* wird wie folgt vorzunehmen sein: 1. auf freie Gallussäure: 1 g des Präparates darf beim Extrahiren mit Alkohol oder Aether keine Gallussäure an diese abgeben; 2. 0,5 g lösen sich in 5 cc Natronlauge klar auf; andere Wismuthsalze würden Fällung von Wismuthhydroxyd geben; 3. 1 g wird im Porzellantiegel geglüht, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst und im Marsh'schen Apparat auf Arsen geprüft: 4. man löse ein Körnchen Diphenylamin in 5 cc conc. Schwefelsäure, andererseits 0,5 g Dermatol in 3 cc verdünnter Schwefelsäure; die letztere Lösung füge man vorsichtig der ersteren zu: es darf keine sofortige Blaufärbung erfolgen, andernfalls enthält das Dermatol Salpetersäure (in Form von basischem Wismuthnitrat). Zur Bestimmung des Wismuthoxydgehaltes, welcher theoretisch 56,66 % Bi_2O_3 (= 50,84 % Bi) betragen soll, glüht man 0,5 g des Präparates in einem Porzellantiegel, löst den Rückstand in conc. Salpetersäure, dampft zur Trockne ein und glüht bis zu constantem Gewicht. Es müssen mindestens 0,276 g Bi_2O_3 (= 55 %) hinterbleiben.

Das *Dermatol* wirkt nach Mittheilung der Erfinder, Heinz und Liebrecht [1]) antiseptisch, adstringirend und hervorragend austrocknend. Es stellt vor allem ein vorzügliches Wundheilmittel dar, ist aber auch überall da, wo es sich um profuse Secretionen handelt — bei Ekzemen, Brandwunden, Ulcerationen — ferner in der Augen- und Ohrenheilkunde auf Grund seiner austrocknenden Wirkung mit Erfolg zu verwenden. Eine Veröffentlichung liegt bereits von Gläser [2]) vor. Darnach wirkt das Mittel vor allem ausgezeichnet bei frischen und älteren Wunden (Laparotomie- und anderen Operationswunden). Es mildert die Reizerscheinungen, beseitigt die Secretion, fördert die Granulationsbildung und führt eine auffallend schnelle Ueberhäutung herbei. Uebereinstimmend mit den Versuchsergebnissen der Darsteller hat sich auch in der Klinik von Professor Fritsch das Dermatol in Hunderten von Fällen als völlig ungiftig erwiesen. Zur Anwendung ist zu berücksichtigen, dass das Dermatol als unlöslicher und absolut reizloser Körper nicht an Stelle von löslichen und in die Tiefe dringenden Antisepticis bezw. reizend wirkenden Körpern zu setzen ist. Gläser glaubt, dass das Dermatol bei geeigneter Anwendung so viel Vortheile vor anderen ähnlichen Mitteln bietet, dass es nicht zu kühn erscheint, demselben schon jetzt eine grosse Zukunft zu prophezeien und es werth zu er-

1) Berl. klin. Wochenschr. 1891, No. 24.
2) Apoth. Ztg. 1891, 858.

achten, es mit den erprobtesten Wundheilmitteln auf eine Stufe zu stellen.

Sackur[1]) hat dasselbe in über 100 Fällen zur Anwendung gebracht. Er hat dabei feststellen können, dass dieses Mittel dem Jodoform zwar an antiseptischer Kraft nachsteht, dass es auch die specifisch antituberkulöse Wirkung des letzteren nicht hat, dass es aber in einer grossen Zahl von Fällen vorzügliche Dienste leistete. Fälle dieser Art waren frische spontane, antiseptisch gereinigte Wunden oder aseptisch angelegte Operationswunden und Geschwüre, insbesondere Unterschenkelgeschwüre. Empfehlende Eigenschaften des Bismuth. gallic. bas. sind seine grosse Aufsaugefähigkeit, seine Ungiftigkeit und seine Geruchlosigkeit.

Rosenthal[2]) empfiehlt nachstehende *Anwendungsformen des Dermatols:*

Dermatolsalbe. Dermatol 10, Lanolin 20, Vaselin. flav. 70. — *Dermatolzinkvaselin.* Dermatol, Zinc. oxyd. alb. je 2, Vaselin. flav. 20. — *Dermatolzinkpasta.* Dermatol 2—5, Zinc. oxyd. alb., Amyl. Tritic. je 24, Vaselin. flav. 50. — *Dermatolzinkleim.* Dermatol, Zink. oxyd. alb. je 5, Gelatine, Glycerin, Aq. dest. je 30.

Gerbsäure. Die *Prüfung der Gerbsäure* nach dem Deutschen Arzneibuch durch Vermischen der wässerigen Lösung mit Weingeist und Aether hält Th. Salzer[3]) für unzweckmässig. Werden 1 cc Wasser, 1 cc Weingeist und 2 cc Aether gemischt, so wird man stets eine trübe Mischung erhalten, welche sich in der Ruhe zu zwei Schichten klärt; hieran wird auch nichts geändert, wenn man statt Wasser eine wässrige Tanninlösung (1+5) nimmt; die Trübung tritt nur noch stärker hervor und die Klärung nimmt mehr Zeit in Anspruch. In beiden Fällen wird die Mischung beim Umschütteln wieder trübe. Eine Gerbsäure, welche diese Probe nicht aushält, kann auf jeden Fall deswegen nicht beanstandet werden. Uebrigens hat der Vulpius'sche Commentar das Prüfungsverfahren der Ph. Germ. II. (2 cc wässerige Lösung, 2 cc Weingeist und 1 cc Aether) aufgenommen und wird diese Mischung in den meisten Fällen klar sein und bleiben.

Die Angabe des Deutschen Arzneibuches, dass die *Gerbsäure erst in 8 Theilen Glycerin löslich sei*, ist nach den Erfahrungen von O. L.[4]) nicht richtig; derselbe hält seit Jahren eine Lösung von 1 Th. in 2 Th. Glycerin vorräthig.

Das auf die Firma J. D. Riedel in Berlin übertragene patentirte *Verfahren der Tanningewinnung*[5]) stützt sich darauf, dass zunächst Mittel in Anwendung kommen, welche nur Harz, Wachs, Pflanzenfett u. s. w. in Lösung bringen, das Tannin aber nicht angreifen. Zur Ausführung dieses Verfahrens wird das gehörig zerkleinerte und, wenn nöthig, getrocknete Material in geeigneten Gefässen der continuirlichen Extraction mit Lösungsmitteln (absolutem Aether, Amylalkohol, leichtem Harzöl, leichtem Holz-

1) Apoth.-Ztg. 1891, 589. 2) Berl. klin. Wochenschr. 1891, No. 29.
3) Pharm. Ztg. 1891, 36, 177. 4) ebenda 40.
5) Pharm. Ztg. 1891, 495.

theeröl, leichtem Kampheröl, leichtem und schwerem Petroleumbenzin oder Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl u. s. w.) unterworfen. Nachdem das extrahirte Material von dem Lösungsmittel durch Erhitzen völlig befreit ist, wird der Rückstand durch das Perkolationsverfahren mit destillirtem Wasser ausgezogen. Die hierbei resultirende dickflüssige Lösung von Gerbsäure, Gallussäure, Salzen, Extractivstoffen u. s. w. wird durch Dialyse sowohl von der Gallussäure, als auch von den anderen krystallisirbaren Körpern befreit.

Ueber einige Derivate des Tannins berichtet C. Böttinger[1]).

d. Styrolverbindungen.

Cumarin. Das auf synthetischem Wege von Schimmel und Co.[2]) dargestellte Cumarin gleicht dem natürlichen Cumarin der Toncobohnen, der Meliloten, der Hirschzunge, des Waldmeisters u. s. w. chemisch vollkommen. Es ist weder schwächer im Aroma, noch flüchtiger oder weniger nachhaltig, denn der Schmelzpunct ist bei beiden vollkommen gleich. In der Toncobohne befindet sich das Cumarin bekanntlich in einer fettigen Substanz eingehüllt, die der Verflüchtigung hinderlich ist. Handelt es sich also darum, genau dasselbe Resultat zu erzielen wie mit der Toncobohne, so hat man sich des für den beabsichtigten Zweck geeigneten Lösungsmittels zu bedienen und man wird sofort bemerken, dass man mit Cumarin bessere Fabrikate erzielt als mit irgend einer anderen cumarinhaltigen Droge. Das künstliche Cumarin hat die angenehme Eigenschaft, sich fast in allen anwendbaren Flüssigkeiten mit Leichtigkeit zu lösen. Sprit, Aether, Glycerin, Vaseline, fettes Oel, thierische Fette nehmen es fast in jedem Verhältniss auf und es ist wohl kaum ein in den betreffenden Industrien practisch zur Anwendung kommender Körper zu finden, in dem es nicht löslich wäre.

Ueber *Meta-Nitrocumarin;* von C. Taege[3]). Verfasser giebt zunächst bei Darstellung dieses Productes eine kleine Abänderung der alten Methode, indem er das durch Eintragen von Cumarin in abgekühlte rauchende Salpetersäure und nachheriges Eingiessen der Lösung in Wasser erhaltene Reactionsproduct zur vollständigen Nitrirung nochmals in Salpetersäure einträgt, dieselbe auf etwa 50° erwärmt und durch Eingiessen der salpetersauren Lösung in Wasser das Nitrocumarin zur Abscheidung bringt. Durch sorgfältiges Auswaschen mit Wasser, Auspressen und nachheriges Lösen in siedendem Alkohol wurden weisse, geruchlose Nadeln vom Schmelzpunct 187° gewonnen, die in Alkalien mit intensiv gelber Farbe löslich sind und durch Säurezusatz unverändert sich wieder abscheiden lassen. Sie sublimiren, sind in Aether und

1) Arch. Pharm. 1891, 229, 439.
2) Ber. v. Schimmel & Co., April 1891, 52.
3) Arch. Pharm. 1891, 229, 71.

Alkohol schwer löslich, leicht lösen sie sich in Chloroform, in Wasser dagegen nur, wenn sie im zugeschmolzenen Rohre damit erhitzt werden. Die Frage bezüglich der Stellung der Nitrogruppe in obigem Nitrocumarin löste Verfasser in folgender Weise: Da nämlich Zimtsäure bei der Oxydation Benzoësäure liefert, so war zu erwarten, dass das Nitrocumarin in analoger Weise behandelt eine Nitrooxybenzoësäure ergeben würde. Durch Lösen des Nitrocumarins in verdünnter Kalilauge, Zusatz von Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rothfärbung und Ansäuern der filtrirten und durch Eindampfen concentrirten Lösung ergab sich denn auch ein weisser Körper, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol sich als die bei 228° schmelzende unsymmetrische Meta-Nitrosalicylsäure erwies. Um nun aus dem oben beschriebenen Meta-Nitrocumarin das Meta-Amido-cumarin, welches bereits 1855 von Frapoli und Chiozza durch Reduction mittels Eisenfeile und Essigsäure erhalten worden war, darzustellen, schlug Taege nachstehendes Verfahren ein. Nitrocumarin wurde in etwas überschüssigem Salmiakgeist gelöst, bis zum Kochen erhitzt und so lange mit einer Eisensulfatlösung versetzt, bis der entstehende Niederschlag rein schwarz aussah. Durch Abfiltriren der heissen Lösung und nachheriges Erkaltenlassen ergab sich das Amidocumarin in Krystallen bis zu 12 cm Länge. Nochmaliges Umkrystallisiren führte schliesslich zu einem bei 164° schmelzenden Producte, dessen concentrirte salzsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $(C_9H_7.NO_2.HCl)_2PtCl_4$ lieferte. Die bereits von Delalande sowie von Bleibtreu erfolglos angestellten Versuche, das Meta-Nitrocumarin in Meta-Nitrocumarsäure umzuwandeln, wurden vom Verfasser insofern modificirt, als er an Stelle von wässriger resp. alkoholischer Kalilauge das von Ebert zur Ueberführung des Cumarins in Cumarsäure benutzte Natriumäthylat anwendete, doch gelang es auch hierbei nicht, selbst bei Anwendung von Druck, die gewünschte Reaction zu erzielen. Die von Tiemann ausgeführte Ueberführung von Cumarin in Thiocumarin mittels P_2S_5 veranlasste Taege ein Gleiches mit Nitrocumarin zu versuchen: Ein Gemisch von gleichen Theilen Nitrocumarin und P_2S_5 wurde zu diesem Zwecke im Schwefelsäurebade erhitzt, explodirte jedoch bei ungefähr 185° unter Zurücklassung einer schmierigen Kohle, die beim Auskochen mit Alkohol einen schwach gelb gefärbten, höchst widerwärtig riechenden, laugenartigen Auszug ergab, der selbst nach Wochen nicht erstarrte und beim Erhitzen auf dem Platinbleche grosse Mengen von SO_2 entwickelte. Da nach Perkin beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Cumarin in Schwefelkohlenstoff unter Aufhebung der doppelten Bindung der Seitenkette ein Bromcumarin resultirte, so lag der Gedanke nahe, dass Nitrocumarin ein analoges Product geben würde. Verfasser gelangte denn auch zu einem Bromderivat von der Zusammensetzung $Br_2C_9H_5(NO_2)O_2$, indem er fein gepulvertes Nitrocumarin in dünner Schicht auf einem Uhrglase ausbreitete und unter einer Glasglocke der Ein-

wirkung von verdampfendem Brom aussetzte. Nach 3 Tagen war das anfangs weisse, trockne Nitrocumarin in eine braungefärbte, schmierige Masse verwandelt, welche zur Entfernung des überschüssigen Broms mit absolutem Alkohol ausgewaschen, in Chloroform gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen, Prismen vom Schmelzpunkt 151° lieferte, die in Alkohol, Chloroform, Aether leicht, dagegen schwer löslich in CS_2 und Petroläther sind.

Im Anschluss hieran wurden nun vom Verfasser auch Versuche unternommen, von Nitrosalicylaldehyden vermittels der Perkin'schen Reaction zu Nitrocumarin zu gelangen. Wurde zu diesem Zwecke Meta-Nitrosalicylaldehyd (Schmp. 125°) mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat auf dem Wasserbade am Rückflusskühler eine Stunde lang gekocht, so erstarrte beim Erkalten die Lösung zu einer krystallinischen Masse. Wurde noch vor dem Festwerden die Lösung in kaltes Wasser gegossen, so schied sich ein öliger Körper ab, der allmählich einen festwerdenden Kuchen bildete. Nach dem Umkrystallisiren desselben aus Alkohol ergab sich schliesslich ein Product vom Schmelzpunkt 112°, der, da Verfasser eine Nitroacetcumarsäure in demselben vermuthete, theils in ein Silber-, theils in ein Baryumsalz übergeführt wurde. Die Salze erwiesen sich jedoch als Salze des Nitrosalicylaldehyds, während die bei 112° schmelzende Verbindung als ein Acetylnitrosalicylaldehyd und nicht als Nitroacetcumarsäure anzusprechen war. Wurde der benachbarte Nitrosalicylaldehyd vom Schmp. 107° einer analogen Behandlung unterzogen, so entstand eine dem Körper vom Schmp. 112° sehr ähnliche Verbindung, die jedoch nicht mit jener identisch war, da sie beim Erhitzen auf hohe Temperatur die Acetylgruppe abspaltete unter Rückbildung der Ausgangsverbindung vom Schmp. 107°, während der oben beschriebene bei 112° schmelzende Körper zu dem bei 124° schmelzenden Aldehyd führte. Von besserem Erfolge waren Versuche, bei denen der Kolbeninhalt nicht auf dem Wasserbade, sondern über freiem Feuer erhitzt wurde. Da der auf diese Weise behandelte Aldehyd (Schmp. 125°) jedoch zu keinem einheitlichen Producte führte, so wurde das gesammte Reactionsproduct im geschlossenen Rohre mit Wasser auf 190° erhitzt. Der hierdurch entstandene Krystallbrei, welcher deutlich die Reaction eines Aldehydes zeigte, wurde zur Entfernung desselben nach dem Trocknen wiederholt mit verdünntem Alkohol ausgeschüttelt. Der so gewonnene Rückstand wurde nunmehr vorsichtig zwischen Uhrgläsern sublimirt und zeigte dann den Schmp. 183°. In Kalilauge gelöst und mit Kaliumpermanganat oxydirt, führte er zu der bei 228° schmelzenden Nitrosalicylsäure, ein Beweis also dafür, dass bei dieser Behandlung das gewünschte Nitrocumarin entstanden war. Ein weiterer Versuch mit dem bei 117° schmelzenden Aldehyd verlief analog, doch konnte hierbei wegen ungenügenden Materials ein directer Beweis durch die Elementaranalyse nicht erbracht werden.

2. *Benzolverbindungen mit zwei oder mehreren Benzolkernen.*

Verbindungen der Naphtalingruppe.

Einige neue *Reactionen zur Unterscheidung von Naphtalin, α- und β-Naphtol* theilte L. Reuter [1]) mit; dieselben sind in der nachfolgenden Uebersicht veranschaulicht:

	0,1 g Naphtalin	0,1 g α-Naphtol	0,1 g β-Naphtol
1. in 2,5 g geschmolzenen Chloralhydrats gelöst und 10 Minuten im Wasserbade erwärmt	farblos	intensiv rubinroth, durchsichtig, nicht fluorescirend	rein blau, durchsichtig, nicht fluorescirend
2. in 2,5 g geschmolzenen Chloralhydrats gelöst und mit 5 g Salzsäure versetzt nach 10 minutenlangem Erwärmen im Wasserbade	fast farblos (sehr wenig rosa)	intensiv dunkelgrünblau, undurchsichtig	intensiv gelb, durchsichtig
3. Wie 2 unter Zusatz von metallischem Zink.	durch violett in bräunlich übergehend	Farbe geht in dunkelblauviolett über (mit Wasser: Abscheidung violetter Flocken). Lösung in Alkohol rothviolett; fluorescirt violett	tief dunkelbraun werdend (mit Wasser: Abscheidung eines schmierigen, in Alkohol und Aether leicht löslichen Farbstoffs) Lösung in Alkohol gelb mit blauer Fluorescenz.

Ueber das *Verhalten von α- und β-Naphtol zu Reagentien;* von L. Reuter [2]). Derselbe hat die Lustgarten'sche Reaction zum Nachweis des Chloroforms und Chloralhydrats nachgeprüft und zunächst gefunden, dass eine Auflösung von β-Naphtol in Kalilauge (0,1:50 g) eine schwach violette Fluorescenz besitzt und selbst nach mehrtägigem Stehen am Licht vollkommen unverändert blieb, während eine gleiche Lösung von α-Naphtol schon nach einigen Stunden und selbst bei Lichtabschluss eine gelbe Farbe annahm. Bei Anstellung der oben erwähnten Reaction erwärmt man am besten zunächst einige cc der Naphtolkalilauge im Wasser-

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 291. 2) Pharm. Ztg. 1891, 36, 298.

bade und setzt dann erst die Chloroform- oder Chloralhydrathaltige Flüssigkeit hinzu. Bei Anwendung von β-Naphtol gewahrt man eine schnell auftretende und schnell wieder verschwindende blaue Farbenreaction, bei α-Naphtol dagegen wird die Bläuung eine sehr intensive und sehr beständige, letzteres Präparat ist daher zum Nachweis von Chloroform und Chloralhydrat besser geeignet. Dieser Unterschied ist verwerthbar um festzustellen, welches der beiden Präparate vorliegt. — Reuter hat nun weiterhin nachgewiesen, dass Bromoform und Bromalhydrat genau die gleiche Farbenreaction geben wie die betreffenden Chlorproducte; der Eintritt der Lustgarten'schen Reaction ist daher keineswegs ein Beweis für das Vorhandensein von Chloroform und Chloralhydrat in den untersuchten Flüssigkeiten.

Salol und Naphtole. Nach V. Demandre [1]) bildet sich beim Verreiben von 5 Th. Salol mit 1 Th. α-Naphtol im Mörser eine Pasta, welche schliesslich in eine dicke, ölige Flüssigkeit übergeht. Verf. fand weiter, das α-Naphtol durch β-Naphtol ersetzend, dass die Mischung völlig trocken blieb. Demnach scheint einerseits sich Salol mit α-Naphtol nicht mischen zu lassen, andererseits dient es als eine sehr einfache Reaction auf die beiden Naphtole behufs Unterscheidung derselben von einander.

Die *Verwendung des β-Naphtols in der Antisepsis* wird durch die Entdeckung von Anotta [2]) ermöglicht, welcher fand, dass 3 %ige Borsäurelösung in lauwarmem Zustande bis zu 1 % β-Naphtol in Lösung zu halten vermag.

Ueber den *Werth des Hydronaphtols als Antisepticum;* von Th. H. Bryce [3]). Bekanntlich wird die Existenz eines sogenannten Hydronaphtols bestritten und dasselbe als verunreinigtes β-Naphtol erklärt (s. Jahresber. 1887. 348).

Mit dem Namen *Mikrocidin* belegt Polaillon [4]) ein Präparat, welches ebenso gut als *Naphtol-Natrium* zu bezeichnen sein würde. Zur Herstellung des Mikrocidins wird β-Naphtol geschmolzen, die Hälfte seines Gewichts Natriumhydrat zugesetzt und erkalten gelassen. Das weissliche Pulver von Naphtolnatrium, welches man so erhält, ist in 3 Th. Wasser löslich. Für die Zwecke der Wundbehandlung finden Lösungen von 0,3—0,5 % Verwendung; die Lösungen sollen nicht ätzend und nicht giftig, ferner billig sein, und die Wirksamkeit des Mikrocidins wird von Berlioz als 10 mal so stark wie die von Phenol und 20 mal so stark wie die von Borsäure bezeichnet. Auch innerlich soll Mikrocidin Anwendung finden können, es soll die Körpertemperatur herabsetzen und antiseptisch wirken, sowie sich grösstentheils durch den Harn abscheiden.

Ueber *Naphtol-β-Benzoat* oder *Benzonaphtol* $C^{10}H^{7}O[C^{7}H^{5}O]$,

1) durch Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1891, 188.
2) L'Union pharm. 1891, 32; durch Pharm. Ztg. 1891, 154.
3) British med. Journ. 1891, No. 1560, 1170.
4) Deutsch. Med. Ztg. 1891, 444.

ein neues innerliches Antisepticum, berichten Yvon und Berlioz [1]). Es wird durch Erhitzen des β-Naphtols mit Benzoylchlorid auf 170° dargestellt und dem Reactionsproduct durch Ausziehen mit kochendem Alkohol entzogen. Kleine weisse mikroskopische Krystalle oder lange prismatische Nadeln, geruchlos und geschmacklos, löslich in Alkohol und Chloroform. Schmp. 110°. Im Magen-Darmcanal erfährt das Benzonaphtol eine Zersetzung in β-Naphtol und Benzoesäure. Die Tagesdosis ist für Erwachsene 5 g, für Kinder 2 g; die einmalige Gabe 0,5 bezw. 0,25 g.

Dijod-β-Naphtol (Naphtol-Aristol). Zur Darstellung dieses Körpers mischt man nach G. Braille [2]) eine wässerige Lösung von 24 g Jod und 27 g Jodkalium mit einer ebensolchen aus 100 g β-Naphtol und 40 g Natriumcarbonat, worauf langsam eine Natriumhypochloritlösung hinzugefügt wird, welche das 10fache Volumen Chlor gebunden enthält. Das sich als grünlich-gelbes Pulver ausscheidende Pulver wird nach dem Auswaschen unter Ausschluss von Licht getrocknet. Das Naphtol-Aristol ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, nur theilweise löslich in Aether, leicht löslich in Chloroform, während Alkohol und Essigsäure es kaum lösen.

III. Theerfarbstoffe.

Pyoktanine. J. Stilling [3]) theilt mit, dass die von Merck gelieferten blauen Pyoktanine nunmehr einheitlich sind und das salzsaure Salz des reinen Hexamethylpararosanilins darstellen.

Ueber die *Anwendung der Anilinfarbstoffe als Antiseptica;* von A. Carl [4]). Der Verf., welcher seit 1887 gleiche Ziele auf demselben Wege, wie vor Kurzem Stilling verfolgt und bei Augenkrankheiten zu Anfang Fuchsin, Gentianaviolett, Methylenblau und Methylviolett, später ausschliesslich das letztere Präparat versucht hat, veröffentlicht seine von den Mittheilungen Stilling's völlig abweichenden Erfahrungen, um diejenigen, welche Stilling's Behandlungsmethode prüfen wollen, zur Vorsicht zu mahnen. Mit Rücksicht auf die Schleimhauterkrankungen spricht er seine Ansicht dahin aus, dass dem Methylviolett ein die Heilung begünstigender Einfluss durchaus abgesprochen werden muss. Insbesondere konnte er von einer markanten Tendenz zur plötzlichen Umstimmung der hierher gehörigen Krankheitsprocesse keine Wahrnehmung machen. Ebenso hat Verf. bei Hornhauterkrankungen nicht in einem einzigen Falle eine Wirkung dieses Mittels von „coupirendem" Character beobachtet. Wohl aber hat in einem Falle von Ulcus serpens die angewandte Methylviolettlösung einen ungünstigen und für den Kranken sehr beklagenswerthen Ausgang

1) Journ. de Ph. et de Chim. 1891, No. 11, 479.
2) L'Union pharmac. 1891, No. 10 durch Pharm. Ztg. 1891, 685.
3) durch Deutsche Chem. Ztg. 1891, 1124.
4) durch Pharm. Centralh. 1891, 28.

zur Folge gehabt. Zu dem aprioristischen Vertrauen in die Unschädlichkeit des Methylvioletts fehlt daher nach des Verf. Ansicht durchaus die Unterlage.

Während das *Methylviolett* unter dem Namen *Pyoktanin* ursprünglich als Antisepticum gebraucht wurde und hierauf als ein Specificum gegen die Maul- und Klauenseuche sich bewährte, wurde es späterhin von Mosetig von Moorhof gegen bösartige Neubildungen mit Erfolg angewendet. Nach Einspritzungen von wässerigen Methylviolettlösungen 1:300 bis 1:1000 in die Neubildungen verschrumpfen dieselben. — Nach Versuchen von Stilling und Wortmann entfaltet das Aethylpyoktanin, die dem Pyoktanin entsprechende Aethylverbindung (also wahrscheinlich Hexaäthyl-p-Rosanilin) eine noch stärkere Wirksamkeit als die Methylverbindung; der höhere Preis der Aethylverbindung wird deren allgemeiner Einführung aber hinderlich im Wege stehen[1]).

Apyonin. L. van Itallie[2]) macht im Pharmaceutisch Weekblad auf das durch Petit in Paris in den Handel gebrachte Apyonin aufmerksam (von α privativum und πύον, Eiter) welches als ein Concurrent des Merck'schen Pyoktanins auftritt und gleichfalls ein für die Augenheilkunde empfohlener Farbstoff ist. Das Apyonin bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver, wenig in kaltem und in heissem Wasser, in Alkohol reichlich, in Aether schwer löslich; es sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen und verbrennt bei höherer Temperatur, ohne Asche zu hinterlassen. Die neutral reagirende concentrirte wässrige Lösung wird weder durch Salzsäure noch durch nascirenden Wasserstoff verändert, während Kalilauge einen weissen in Alkohol löslichen Niederschlag erzeugt.

Das Apyonin soll nach E. Merck[3]) identisch sein mit Pyoktanin. Fest steht jedenfalls, dass Galezowski am 24. Febr. 1891 in der Academie de Médicine den Ausdruck Apyonin für Pyoktanin gebraucht hat. Ob aber das Petit'sche Apyonin auch der Substanz nach mit Pyoktanin identisch ist, dafür erbringt die Mittheilung des Weekblad vorläufig keinen Beweis.

Benzo-Phenoneïd ist ein von Galezowski[4]) erfundenes Substitut für Auramin (gelbes Pyoktanin); derselbe giebt aber über dessen Zusammensetzung nichts weiter an, als dass es ein Derivat des Anilins sei. Es soll in der Augenheilkunde Verwendung finden.

Ueber die *Verwendung des Methylenblau gegen Malaria* berichten Guttmann und Ehrlich[5]).

Viridin, ein neuer Farbstoff zum Färben von Nahrungsmitteln ist nach S. Salvatori und G. Zay[6]) in Wasser vollständig und leicht löslich; die schön grün gefärbte Lösung hat neutrale Reaction und wird mit Säuren blau. Verf. erkannten den Farbstoff

1) durch Pharm. Centralh. 1891, 51 u. 107.
2) Pharm. Weekblad durch Pharm. Ztg. 1891, 233.
3) durch Pharm. Ztg. 1891, 277.
4) Rép. de Pharm. 1891, 65 durch Pharm. Ztg. 1891, 115.
5) Berl. Klin. Wochenschr. 1891, No. 39. 6) Chem. Centralbl. 1891, 388.

als wesentlich aus einem Gemenge von *dinitronaphtolsulfonsaurem Kalium* und *Indigcarmin* bestehend.

IV. Aetherische Oele.

Eine Fülle interessanter Mittheilungen über *ätherische Oele* findet sich in den im April und October 1891 ausgegebenen Berichten von Schimmel & Co. in Leipzig, deren Inhalt in dem Folgenden gebührende Berücksichtigung gefunden hat.

Ueber die *ätherischen Grundöle* von Altmann und Vogel (in Cotta-Dresden) machte H. Hager [1]) einige Mittheilungen. Diese Grundöle sollen einige Vorzüge vor den Haensel'schen patentirten Oelen besitzen. Für den Fall, dass sie medicinische Anwendung finden sollten, schlägt Hager die Bezeichnung „Protole" vor.

Terpene und Terpenderivate; ein Beitrag zur Geschichte der ätherischen Oele; von Ed. Kremers [2]).

Studien über Terpene und verwandte Körper; von Armstrong [3]). Bei der Untersuchung des Terpenthinöles von Pinus Rhasyana aus British-Burmah erhielt der Verf. als Oxydationsproduct einen Körper, welchen er nach dem Entdecker des Terpens Sorbrero (1851 Compt. rend.) Sorbrerol nennt und welcher in jeder Beziehung das Gegenstück des aus dem französischen Terpenthinöl gewonnenen Terpens darstellt. Weitere Versuche führten zu dem Ergebniss, dass es nur zwei Terpene giebt, nämlich diejenigen, welche durch die ätherischen Componenten des französischen und burmesischen Oeles repräsentirt werden. Der Verfasser ist mit weiteren Untersuchungen des Sorbrerols beschäftigt.

Terpenhydrojodid $C_{10}H_{16}.HJ$ ist eine Flüssigkeit von 1,45 spec. Gew., mit Wasser nicht mischbar. Die anfangs wasserhelle Flüssigkeit färbt sich bei längerem Aufbewahren gelb [4]). —

Terpilen ist eine klare, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,852, Sdp. 176—178° C. [4]). —

Terpineol $C_{10}H_{18}.H_2O$, Flüssigkeit vom Sdp. 218° C., spec. Gew. bei 20° C. 0,925 [4]).

Tereben. Ueber die *medicinischen und chemischen Eigenschaften des im Handel vorkommenden Terebens;* von F. A. Thompson [5]). Reines Tereben ist eine farblose, ölähnliche Flüssigkeit von einem spec. Gew. von 0,864, die entschieden nach Thymianöl riecht und bei 156° C. siedet und optisch inactiv ist. Die Handelsmarken entsprechen diesen Anforderungen nicht immer. Deutsche Provenienz mit dem Titel: „Tereben optisch inactiv" hatte spec. Gew. 0,8747 bei 59° F., drehte die Ebene des pol. Lichts 0° bis 20′, war farblos, roch entschieden nach Thymian, hinterliess beim Verdampfen einen leicht bräunlichen Rückstand und

---

1) Pharm. Post 1891, 807. 2) Pharm. Rundsch. 1891, 55, 110, 159, 217, 237. 3) Pharm. Journ. and Transact. 1891, No. 1095, 1151. 4) Ber. von E. Merck Januar 1891. 5) The pharm. Era 1890, IV, 27.

begann schon bei 152° C. zu sieden. 4 Muster amerikanischen Ursprungs stimmten besser im spec. Gew., waren jedoch auch nicht optisch inactiv, eines davon roch entschieden nach Terpenthin und begann schon bei 110° C. überzudestilliren, ein anderes erst bei 160 resp. 162°. Alle hinterliessen in der Retorte einen dunkelbraunen Rückstand. Und dennoch ist die Darstellung reinen Terebens nicht schwer. Die Methode nach J. N. Hurty giebt gute Resultate. Man muss dem Terpenthinöl 5 % seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure tropfenweise zufügen, dabei jedoch dafür sorgen, dass die Temperatur nicht hoch ansteigt, die Operation in einem flachen Glasgefäss, womöglich an freier Luft vornehmen, die Mischung 12—18 Stunden stehen lassen, die klare Flüssigkeit aufs sorgfältigste von dem theerartigen Rückstand decantiren und in einer Glasretorte destilliren. Eine vorsichtige Destillation ist sehr wesentlich, der unter 160° C. siedende Antheil ist zurückzustellen und nochmals zu destilliren. Säure und Feuchtigkeit sind vermittelst trockenem Kaliumcarbonat zu entfernen, oft muss das Präparat auch nochmals mit concentrirter H_2SO_4 behandelt werden.

Eucalyptol (Cineol) besitzt in reinem Zustande das spec. Gew. 0,930, Sdp. 176—177° bei 0° krystallisirend [1]).

Cineol wurde bis jetzt in folgenden ätherischen Oelen nachgewiesen:

1.	Zittwersamen-Oel	v. Artemisia Cina	v. Wallach und Brass.
2.	Cajeput-Oel	„ Melaleuca Leucadendron	„ Wallach.
3.	Eucalyptus-Oel	„ Eucalyptus Globulus	„ Jahns.
4.	„	„ „ Amygdalina	„ Wallach u. Gildemeister.
5.	„	„ „ Bayleyana	„ Schimmel & Co.
6.	„	„ „ Microcorys	„ Denselben.
7.	Rosmarin-Oel	„ Rosmarinus officinalis	„ Weber.
8.	Spick-Oel	„ Lavandula Spica	„ Voiry.
9.	Chekenblätter-Oel	„ Myrtus Cheken	„ Weiss.
10.	Myrten-Oel	„ Myrtus communis	„ Jahns.
11.	Kampher-Oel	„ Laurus camphora	„ Schimmel & Co.
12.	Salbei-Oel	„ Salvia officinalis	„ Wallach.
13.	Eucalyptus-Oel	„ Eucalyptus dumosa	„ Schimmel & Co.
14.	Lavendel-Oel	„ Lavandula stoechas	„ Denselben.
15.	„	„ „ dentata	„ Denselben.
16.	Galgant-Oel	„ Alpinia Galanga	„ Denselben.
17.	Zittwerwurzel-Oel	„ Curcuma Zedoaria	„ Denselben.
18.	Calif. Lorbeer-Oel	„ Oreodaphne californica	„ Denselben.
19.	Weiss-Zimt-Oel	„ Canella alba	„ Denselben.
20.	Lorbeeren-Oel	„ Laurus communis	„ Wallach.
21.	Lorbeerblätter-Oel	„ „ „	„ Demselben.
22.	Eucalyptus-Oel	„ Eucalyptus oleosa	„ Schimmel & Co.

Beiträge zur Prüfung ätherischer Oele lieferte Ed. Hirschsohn [2]). Zum Nachweise von Verfälschungen und weiterhin zur Werthbestimmung von ätherischen Oelen hat Verfasser versucht, das Terpen von den sauerstoffhaltigen Bestandtheilen durch Destillation mit Wasserdampf zu trennen. Die Versuche wurden in

1) Ber. v. Schimmel u. Co. April 1891, 53.
2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1891, 481—645.

der Weise ausgeführt, dass in einem einfachen, durch Zeichnung erläuterten, zweckmässig construirten Apparate jedesmal 10 cc des zu untersuchenden Oeles destillirt wurden. Die einzelnen Fractionen wurden gesondert aufgefangen und zwar von jeder Fraction 10 cc, die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis die übergangene Oelmenge nur noch 0,1 cc betrug. Als Vorlagen dienten in $^1/_{10}$ cc eingetheilte Cylinder von 10 cc Inhalt, die gewechselt wurden, sobald das Destillat (Oel und Wasser) genau 10 cc betrug. Die Destillation wird am zweckmässigsten so geleitet, dass in 9—10 Minuten 10 cc Destillat erhalten werden, bei rascherem Destilliren kann es vorkommen, dass Oeltheile mitgerissen werden, namentlich, wenn alte, verharzte Oele vorliegen, die stark schäumen. Bei dieser Art der Untersuchung konnte beobachtet werden, dass sich die einzelnen Fractionen schon durch ihren Geruch wesentlich unterscheiden; ferner war ihr spec. Gew., Brechungsvermögen und Löslichkeit in Weingeist ganz verschieden, schliesslich konnte Verfasser noch beobachten, dass die mitcondensirte Wassermenge eine ganz verschiedene war und in den einzelnen Fractionen zum Oel in einem bestimmten Verhältnisse stand. Bei den vorliegenden Versuchen stellte Verfasser in den einzelnen Fractionen das Verhältniss zwischen Wasser und Oel fest. Ferner wurde das übergegangene Oel auf seine Löslichkeit in Weingeist (90 %) geprüft; diese Löslichkeitsbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass vermittels eines Tropfrohres einige Tropfen (2—10) des Oeles in ein Reagensglas gebracht und dann aus einem Tropfrohre, das gleich grosse Tropfen gab, so lange Weingeist unter Umschwenken zugefügt wurde, bis vollständige Lösung erfolgte. Schliesslich wurden mit den einzelnen Fractionen einige Farbenreactionen neu angestellt und zwar mit Bromchloroform nach Dragendorff — 1 Th. Brom in 20 Th. Chloroform — und mit einem Reagens, das vom Verfasser als „Essigsäurereagens" bezeichnet ist und aus einer Mischung von 10 g Essigsäureanhydrid und 5 Tropfen reiner, conc. Schwefelsäure besteht; das Reagens ist am besten immer frisch zu bereiten, da ein gelb gewordenes nicht mehr brauchbar ist. Bezüglich der bei den *Coniferenölen* erhaltenen Ergebnisse siehe diese.

Ueber die *Verwerthung des Lichtbrechungsvermögens ätherischer Oele in der Praxis* behufs Untersuchung derselben auf ihre Reinheit; von J. Biel; siehe diesen Jahresber. S. 214.

Ueber die *Prüfung ätherischer Oele;* von E. Dieterich[1]). Im Anschluss an frühere Untersuchungen (s. Jahresber. 1890, 359), bei denen die Wassermenge bestimmt wurde, die eine weingeistige Lösung des zu untersuchenden Oeles bis zur Trübung aufnehmen kann, hat Verfasser diese Versuche fortgesetzt und dahin erweitert, dass auch diejenige Wassermenge bestimmt wurde, die in einer Lösung von 1,0 Oel in 20,0 absolutem Alkohol dieselbe Wirkung, wie in concentrirter Lösung ausübte, und dass ferner

1) Helfenb. Annal. 1890, 76.

die Temperatur bestimmt wurde, bei der diese Trübung wieder verschwand. Zur Untersuchung gelangten einige 30 Oele, das Resultat der Versuche ist in einer Tabelle zusammengestellt.

Ueber ein *neues Reagens ätherischer Oele* berichtete M. Perrot[1]). Das Violet de Paris färbt in alkoholischer Lösung die Membranen der Zellen und ihren protoplasmatischen Inhalt. Fügt man dieser Lösung aber eine genügende Menge von Essigsäure hinzu, so erhält man ein Reagens, welches weder die Membran, noch das Protoplasma, sondern nur den Inhalt von Secretzellen färbt. Das Reagens hat folgende Zusammensetzung: Violet de Paris 0,1 g, Acid. acet. glac. 10 cc, Alkohol von 90° 100 cc, Aq. dest. 90 cc. Zu 10 cc dieser Lösung fügt man 10 cc Acid. acetic. und 80 cc Alkohol von 40° hinzu. Dieses Reagens färbt folgende ätherische Oele: Ol. Cinnamomi, Ol. Menth., Ol. Lavand. und Oele der Labiaten, Ol. Anisi, Ol. Anisi stellat., Ol. Sinapis, Ol. Myristic., Ol. Amygdalar. äth., Ol. Gaultheriae, Ol. Geranii, Kampher, sowie Borneol, Eucalyptol, Thymol, Eugenol etc. Nicht gefärbt werden Ol. Pini, Ol. Terebinth., Ol. Citri, Ol. Cedri, Ol. Bergamott., Ol. Balsam. Copaiv., Ol. Santali etc. und die fetten Oele. Diese Methylviolettlösung färbt also die reinen Kohlenwasserstoffe und fetten Oele nicht, dagegen werden diejenigen flüchtigen Oele, welche Alkohole, Aether, Aldehyde, Phenole darstellen, intensiv blau gefärbt.

Zum *Nachweis von Kampheröl in ätherischen Oelen,* ins Besondere im Pfefferminzöl, hatte Stevens schon früher folgende Probe empfohlen: 4 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42 werden in ein Reagensglas gegeben und nach Zusatz eines Tropfens des fraglichen Oels leicht geschüttelt. War das Oel rein, so wird die entstandene rothe Farbe in 20 Minuten bis 2 Stunden verschwinden, war aber Kampheröl zugegen, so hält die rothe Farbe 24 Stunden und noch länger an, wenn die Mischung nicht allzusehr dem Licht ausgesetzt wird. Auf diese Weise lassen sich Verfälschungen mit Kampheröl bis zu 5 % nachweisen. A. B. Stevens[2]) hat nun durch zahlreiche Versuche festgestellt, dass die nämliche Reaction Verwendung finden kann zum Nachweis von Kampheröl in den äther. Oelen von: Orangenschalen und -Blüthen, Erigeron, Lavendel, Rosen, Wachholderholz und -Beeren, Cedernholz, Schierling, Citronen, Citronell, Eucalyptus, Anis, Thymian, Cajeput, Rosmarin, Bergamott, Nelken, Coriandra und Zimt. Pimentöl giebt Rothfärbung ähnlich wie Kampheröl, aber die Reaction ist äusserst heftig und es entwickeln sich dabei dichte braune Dämpfe. Aehnlich reagirt Muskatnussöl, allein directes Sonnenlicht vermag die hierbei entstandene rothe Farbe binnen einer Stunde, beim Pimentöl binnen 4 Stunden zu bleichen, während die mit Kampheröl producirte Farbe mindestens 12 Stunden lang Stand hält. Das

1) L'Union pharmac. 1891, 253.
2) durch Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 367.

einzige Oel, das völlig identische Reactionen wie Kampheröl giebt, ist Sassafrasöl, welches wie das Kampheröl Safrol enthält.

Schimmel & Co.[1]) erhielten von Treub (Director des botanischen Gartens zu Buitenzorg auf Java) folgende ätherischen Oele zugesandt: *Betelblätteröl,* Destillat aus den Blättern von *Chavica Betle,* und zwar aus frischen und aus getrockneten Blättern. *Vetiveröl,* Destillat aus der Wurzel von *Andropogon muricatus.* Stimmt im Geruch genau mit Schimmel's Fabrikat überein. *Andropogonöl,* Destillat aus den Blättern von *Andropogon Schoenanthus.* Dasselbe erinnert im Geruch keineswegs an Citronellöl, welches man bisher als Oel des *Andropogon Schoenanthus* betrachtete, sondern vielmehr an das Lemongrassöl des Handels (bisher dem *Andropogon citratus* zugeschrieben). *Andropogonöl,* aus einer noch nicht bestimmten Andropogonart. Im Geruch gleicht das Oel vollkommen dem Citronellöl des Handels. *Pfefferminzöl, Java,* ein ätherisches Oel mit ausgesprochen poley-artigem Geruch, minzenartigem Geschmack mit unangenehm bitterem Nachgeschmack. Practisch unbrauchbar. *Zimtblätteröl,* Destillat aus den frischen Blättern von *Cinnamomum Zeylan.* Ein schönes, dünnflüssiges Oel von angenehmem nelkenzimtartigem Geschmack und Geruch. Bei mässigem Preis in der Parfümerie brauchbar. *Muskatblätteröl,* Destillat aus den Blättern von *Myristica fragrans.* Ein farbloses, äusserst dünnflüssiges, angenehm und fein muskatartig riechendes und schmeckendes Oel. Würde an Stelle des Muskatnussöles zu verwenden sein. *Eucalyptusöl* von *Eucalyptus alba.* Diese Eucalyptusart finden wir in australischen Werken nicht verzeichnet. Das Oel ist farblos, sehr flüchtig und von angenehm muscatartigem Geruch. — Treub hat sich wissenschaftliche Veröffentlichungen über diese Oele vorbehalten.

Angelica-Samenöl. Wie im Oel der Angelicawurzel konnten Schimmel u. Co.[2]) auch in demjenigen des Samens die Anwesenheit des Phellandrens nachweisen und zwar durch Darstellung des Nitrits. — *Angelicawurzelöl.* Das in Oel enthaltene Phellandren ist Rechts-Phellandren.

Anisöl. Characterisirt wird wirkliches Anethol: 1) durch exquisit feinen reinen Anis-Geschmack; 2) durch absolute Farblosigkeit; 3) durch ein spec. Gew. von 0,985 bei 25° C.; 4) durch den Siedepunct bei 234° C.; 5) durch den Schmelzpunct zwischen 21° und 22° C. Von besonderer Bedeutung für die Reinheit ist der Schmelzpunct. Da jedoch die Ermittelung desselben für den Laien nicht ganz leicht ist, so erklären sich Schimmel u. Co.[3]) im Interesse des reellen Handels bereit, Schmelzpunctbestimmungen kostenlos auszuführen.

Ueber die *Wirkung des Lichtes auf Anethol* berichtete De Varda[4]). Durch mehrmonatliches Aussetzen von Anethol in

---

1) Ber. v. Schimmel u. Co. Oct 1891, 41. 2) ebenda April 1891, 3. 3) ebenda April 1891, 4. 4) Gazz. chim. 1891, 183 durch Pharm. Rundsch. Newyork 1891, 140.

einer verschlossenen Flasche an das Sonnenlicht verflüssigt sich dasselbe und es bildet sich in geringer Menge (0,5 %) ein polymerer Körper, das bei 207° schmelzende *Photoanethol*, perlmutterglänzende Krystalle, welche sich am Licht violett färben. In Wasser sind sie unlöslich und in anderen Lösungsmitteln, Chloroform ausgenommen, nur wenig löslich. Die Verbindung ist optisch inactiv. Anethol wie auch Photoanethol geben, mit Metanitrobenzaldehyd und conc. Schwefelsäure auf 130° erhitzt, Metanitrophenyldianetholmethan, ein hellgelbes amorphes bei 165—170° schmelzendes Pulver.

Apfelsinenschalenöl. Durch fractionirte Destillation erhielt F. W. Semmler[1]) eine kleine Menge eines bei 224—228° siedenden Körpers, welcher sich als identisch mit dem *Geraniol* erwies.

Aetherisches Oel von Aristolochia reticulata, Nuttall. Das Oel wurde von Jos. Peacock[2]) in der Weise erhalten, dass die zerkleinerte Pflanze in Mengen von 2 kg mit 6 Liter Wasser eine Nacht hindurch macerirt und hiervon mit Hülfe von Wasserdämpfen 4 Liter Destillat aufgefangen wurden. Das von dem Destillat geschiedene und über Calciumchlorid getrocknete Oel war von gelblicher Farbe, in dünnen Schichten grünlich-gelb und zeigt einen dem Kampher oder Baldrian ähnlichen Geruch. Der Geschmack war kampherartig und erregt ein schwaches Kältegefühl. Die Reaction war neutral oder unbestimmt sauer. Der Luft ausgesetzt, war das Oel bis auf ein Firnishäutchen flüchtig. Das spec. Gew. der einzelnen Fractionen schwankte zwischen 0,9719 bis 0,9758 bei 20° C., das Rotationsvermögen war — 4° bei 20,5° C. Siedepunct der ersten Antheile war 207 bis 210° bei 757,7, der letzten 213 bis 214° bei 767,3 mm. Das Oel ist klar mischbar mit einem gleichen Volumen Aether, Chloroform, Benzol, Benzin, Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Terpenthinöl, Eisessig etc. und in allen Verhältnissen mit Alkohol. Die Rectification des Oeles wurde durch einfache Destillation unter vermindertem Druck bewirkt. Als Rückstand hinterblieb eine rothe, harzartige Masse von saurer Reaction. Das rectificirte Oel hatte eine grüngelbe Farbe, einen kampherartigen Geruch und Geschmack und neutrale Reaction. Das specifische Gewicht war 0,9675 bei 20°, Siedepunct 207 bis 208,5° bei 756,7 mm. Das Rotationsvermögen betrug — 16,5°. Die Zersetzung der höher siedenden Antheile findet also auf Kosten der rechtsdrehenden Substanzen statt. Die übrigen Untersuchungen ergaben, dass das Oel aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$ besteht, welches bei 157° siedet und ein specifisches Gewicht von 0,865 besitzt. Diese Eigenschaften sowie die starke Affinität für Brom deuten auf die Verwandtschaft zu der von Wallach aufgestellten Pinengruppe hin. Das bei 211° erhaltene Destillat mit einem specifischen Gewicht von 0,9849 hat die Zusammensetzung

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1891. 201.
2) Amer. Journ. of Pharm. 1891, 257.

$C_{15}H_{25}O_2$. Dieser Körper giebt durch Verseifung mit Kalihydrat eine kampherähnliche Substanz, welche bei 199 bis 200° schmilzt von der Formel $C_{10}H_{18}O$ und den Eigenschaften des Borneols. Diese Fraction beträgt 60 % des Oeles. Die bei 239 bis 240° siedenden Antheile sind nach der Formel $C_{18}H_{29}O$ zusammengesetzt und scheinen eine neutrale oder indifferente Substanz darzustellen. — Das grüne oder in kleinen Quantitäten blaugrün fluorescirende Oel zersetzt sich schon bei der Temperatur, welche zur Destillation unter vermindertem Druck nothwendig ist.

Arnicablumenöl. Das von Schimmel u. Co.[1]) 1891 dargestellte Arnicablumenöl zeigt ein spec. Gew. von 0,900 bei 25° C. und erstarrt bei + 15°—20° zu einer butterartigen Masse. Letztere Eigenschaft besitzt das Destillat aus der Wurzel nicht. Sein spec. Gew. ist 0,999 bei 15° C.

In seiner Abhandlung „*Ueber schwefelhaltige ätherische Oele*" liefert F. W. Semmler[2]) interessante Beiträge zur Kenntniss des *Asa foetida-Oeles.* Verfasser trennt, wie bisher üblich, die in der Natur vorkommenden Oele, welche Schwefel enthalten, in solche, in denen in der Molekel sich neben Schwefel noch Stickstoff befindet, und in stickstofffreie. Zu der zuletzt angeführten Art der schwefelhaltigen Oele gehört nun das vom Verf. eingehend untersuchte Oel von Asa foetida, welches nach einer von Hlasiwetz im Jahre 1849 veröffentlichten Arbeit in der Hauptsache als ein Gemisch von Hexenylsulfid $(C_6H_{11})_2S$ und Hexenyldisulfid $(C_6H_{11})_2S_2$, erkannt worden war. Auf Grund der Ergebnisse seiner Untersuchungen sieht sich nun Semmler veranlasst, die bisher über die schwefelhaltigen, stickstofffreien, ungesättigten Oele bekannten Thatsachen zum Theil zu berichtigen, zum Theil umzustossen. Als Ausgangsmaterial für seine Untersuchungen diente dem Verfasser das aus Asa foetida durch Wasserdampfdestillation gewonnene Rohöl. Dasselbe zeigte nun genau dieselben Schwankungen in seiner Beschaffenheit wie die Asa foetida des Handels, ebenso schwankend erwies sich auch das quantitative Verhältniss der einzelnen Bestandtheile sowie das spec. Gew. bei Oelen aus verschiedenem Rohmaterial. Besonderes Interesse boten jedoch die optischen Eigenschaften des Rohöles. Während Flückiger bei seinen Untersuchungen über das Oel das hellgefärbte Destillat (vermuthlich waren es die ersten Antheile, welche mit Wasserdämpfen übergingen, die genannter Forscher zur Untersuchung verwandte), als specifisch leicht und den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ablenkend, beschreibt, fand Semmler eine Ablenkung nach links, was darin seine Erklärung findet, dass Verfasser das Gesammtdestillat, welches linksdrehende Substanzen im Ueberschuss enthält, zu seinen Arbeiten benutzte. Durch starke Abkühlung das Rohöl in seine Bestandtheile zu sondern, gelang dem Verf. nicht; doch liessen die aus den Oelen

1) Ber. von Schimmel u. Co. Octob. 1891, 4.
2) Arch. Pharm. 1891, 229, 1.

verschiedener Darstellungsmethoden sich ergebenden Analysenzahlen, wenngleich dieselben verschiedenen Kohlen- und Wasserstoffgehalt zeigten, jedesmal auf sauerstoffhaltige Bestandtheile schliessen. Verschieden procentische Zusammensetzung wurde auch von Hlasiwetz ermittelt, doch liess sich genannter Forscher verleiten, auf Grund seiner Analysen das Oel als ein Gemenge von Hexenylsulfid und Hexenyldisulfid anzusehen und die Schwankungen der Analysenzahlen dem Vorherrschen des einen oder des anderen dieser beiden Körper zuzuschreiben. Die bereits von Hlasiwetz beobachtete Gasentwicklung, welche die Alkalimetalle in dem Rohöle hervorrufen, konnte auch von Semmler bestätigt werden und führte schliesslich zur Isolirung gewisser Bestandtheile des Oeles.

Dass das Rohöl ein Gemenge von mehr als zwei Verbindungen sei, lag nahe; dieselben jedoch durch fractionirte Destillation zu trennen, gelang dem Verf. nicht, da schon bei ca. 140° Zersetzung des Oeles unter reichlicher Schwefelwasserstoff-Entwicklung eintrat. Günstiger gestalteten sich die bei vermindertem Luftdrucke angestellten Fractionirversuche, bei denen, um das lästige Stossen des Oeles beim Erhitzen zu vermeiden, über trocknem Bimstein destillirt wurde. Das Thermometer steigt hierbei ganz gleichmässig; es mussten somit die einzelnen, innerhalb gewisser Temperaturgrenzen sich ergebenden Antheile einer öfteren Rectification unterworfen werden. Nach einer zehnmaligen Fractionirung bei 9 mm Druck konnten nachfolgende Destillate I. bis 65°, II. 80—85°, III. 120—130°, IV. 133—145° als Hauptmengen aufgefangen werden; eine weitere Trennung konnte durch eine öftere Rectification nicht erzielt werden. Durch die Unterschiede, welche Fractionen bis 65° von 2 verschiedenen Proben bezüglich ihrer spec. Gewichte und quantitativen Zusammensetzung zeigten, wurde Verf. zu der Annahme geführt, dass diese Schwankungen durch mindestens 2 Verbindungen bedingt sein müssten. Durch Einwirkung von Kalium unter vermindertem Druck gelang es aus diesen genannten Fractionen ein stark lichtbrechendes, äusserst lieblich riechendes, farbloses Oel vom Siedepuncte 48—56° und dem spec. Gew. 0,8602 bei 10° zu isoliren, das nur noch ganz geringe Spuren von Schwefel enthielt und mit $HgCl_2$, $PtCl_4$ etc. nicht, wie das Rohöl, Niederschläge ergab. Die quantitative Zusammensetzung sowie die Dampfdichtebestimmungen führten zu der Formel $C_{10}H_{16}$. Es lag somit in diesem durch Einwirkung von Kalium erhaltenen Oele ein Terpen vor, welches den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ablenkte und als präexistirender Bestandtheil des Rohöles angesehen werden durfte. In den 2 verschiedenen, vom Verf. untersuchten Proben der Fraction bis 65° war nun dieses Terpen nicht in denselben Mengen enthalten, woraus sich die Schwankungen der spec. Gew., der procentischen Zusammensetzung und der optischen Eigenschaften erklärten. Lässt man nun alkoholische Quecksilberchloridlösung wiederholt auf die Fraction I einwirken, so wird der schwefelhaltige Bestand-

theil entzogen und es resultirt gleichfalls das oben erwähnte Terpen, welches Verf. mit „Ferulen“ benennt. Dass auch dies Terpen kein einheitlicher Körper sei, sondern aus 2 Terpenen bestehe, konnte durch die Bromadditionsproducte, welche durch Behandlung einer ätherischen Lösung des Terpengemisches mit Br entstehen, nachgewiesen werden. Bei diesen Versuchen ergab *sich ein* krystallinisches Tetrabromid sowie ein öliges Dibromid; das dem Tetrabromid zugehörige Terpen bezeichnet Verf. mit Isoferulen, mit Ferulen das dem Dibromid entsprechende.

Was nun die Fraction IV betrifft, also die innerhalb der Grade 133—145 bei 9 mm übergehenden Bestandtheile des Rohöles, so konnte von Semmler constatirt werden, dass gerade diese Fraction es ist, welche den bereits im Rohöle schon gefundenen Sauerstoffgehalt bedingt. Sie ist zähflüssiger als Fraction I, zeigt nicht mehr den der genannten Fraction anhaftenden unangenehmen Geruch und besitzt das spec. Gewicht 0,9639. Auch hier wieder konnten durch Einwirkung von Alkalimetall (in diesem Falle war Natrium vorzuziehen) die geringen Spuren von Schwefel sowie sämmtlicher Sauerstoff weggenommen werden. Das somit entstandene Derivat zeigte den Sdp. 123° und das spec. Gew. 0,9241 bei 15° und erwies sich als ein Sesquiterpen von der Formel $C_{15}H_{24}$. Durch Einleiten von HCl-Gas in die ätherische Lösung genannten Terpens wurde ein krystallinisches Hydrochlorid vom Schmp. 116° erhalten, welches mit dem von Wallach aus dem Sesquiterpen des Cubebenöles erhaltenen Hydrochlorid identisch ist. Dass nun dieses Sesquiterpen nicht als solches in der Fraction IV enthalten gewesen, dafür spricht vor allen Dingen der niedrige Siedepunct. Es war somit anzunehmen, dass der Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ aus der sauerstoffhaltigen Verbindung enstanden sei. Bei Vernachlässigung der geringen Spuren von Schwefel, ergiebt sich nun aber aus den analytischen Daten die Formel $C_{10}H_{16}O$. Vermuthlich liegt hier ein Multiplum genannter Formel vor und scheint das Product identisch zu sein mit einem Körper, der als blaue oder grüne Modification in anderen ätherischen Oelen, wenn auch nur selten vorkommt und für den die verschiedensten Namen, wie Coerulin, Azulen etc. üblich sind. War es nun so dem Verf. gelungen, in den Fractionen I und IV der Hauptmenge nach Substanzen zu ermitteln, welche schwefelfrei sind, so lag für ihn der Gedanke nahe, die schwefelhaltigen Substanzen, welche den für das Asa-foetida-Oel charakteristischen Geruch geben, in den Fractionen II und III suchen zu müssen. Diese Annahme wurde denn auch bestätigt, denn die Fraction II (80—85°) besteht in der Hauptsache aus einem Disulfid $C_7H_{14}S_2$ vom Sdp. 83—84°, welches den polarisirten Lichtstrahl links dreht, ein spec. Gew. von 0,9721 bei 15° hat und durch Zinkstaub zu dem Monosulfid $C_7H_{14}S$ reducirt wird. Das Disulfid ist zu 45 % im Rohöle enthalten und giebt mit Quecksilber-, Gold- und Platinchlorid krystallinische Niederschläge. Von der Quecksilberchloridverbindung, welche allerdings als eine nicht einheitliche Verbindung an-

zusehen ist, löst kochender Alkohol eine geringe Menge, die beim Erkalten in schönen Nadeln auskrystallisirt und der Formel $C_7H_1S_{24} . 2\,HgCl_2$ entspricht. Aus der optischen Activität, welche das Oel zeigt, ist zu entnehmen, dass eines der beiden Radikale, welche im Disulfid vorhanden, ein asymetrisches Kohlenstoffatom enthält. Neben diesem schwefelhaltigen Bestandtheile $C_7H_{14}S_2$ findet sich im Rohöle noch ein zweites, Schwefel enthaltendes Product und zwar wurde dasselbe vom Verf. aus der Fraction III erhalten, welche bei 9 mm Druck innerhalb der Grade 120 bis 130 überging. Die Fraction ist goldgelb, riecht äusserst unangenehm, besitzt das spec. Gew. 1,0120 bei 15° und entspricht der Formel $C_{11}H_{20}S_2$. Auch diese Verbindung muss in Folge ihres optischen Verhaltens ein asymetrisches Kohlenstoffatom besitzen. Zinkstaub reducirt sie zu dem Monosulfid, während alkoholische Sublimatlösung genau wie bei Fraction II einen Niederschlag giebt, der ein Gemenge der verschiedensten Verbindungen darstellt. Die Menge des im Rohöle enthaltenen Disulfides von der Formel $C_{11}H_{20}S_2$ beträgt ca. 20 %. In geringer Menge finden sich ferner noch im Rohöle zwei andere chemische Verbindungen und zwar $C_8H_{16}S_2$ vom Siedepuncte 92—96 °, sowie das Disulfid $C_{10}H_{18}S_2$, welches von 112—116° siedet.

Bay-Oel. Nach Mittheilung von E. M. Holmes[1]) ist die Gattung, aus welcher Bay-Oel destillirt wird, nicht Myrcia, sondern Pimenta, und zwar *Pimenta acris*.

Bergamott-Oel. Ueber Verfälschung des Bergamottöles mit Citronenöl, und zwar durch ein eigens zu diesem Zweck hergestelltes, maschinengepresstes Oel, berichten Schimmel u. Co.[2]). Hat man zweifellos ächte Oele zum Vergleich bei der Hand, so ist es für den Fachmann nicht schwer, schon durch den Geruch zu erkennen, ob Fälschung mit Citronenöl oder Orangenöl vorliegt, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil der Zusatz dieser Oele in starken Procenten geschehen muss, wenn er überhaupt Rechnung tragen soll. Einen absolut sicheren Anhalt geben jedoch das spec. Gew., das Drehungsvermögen und die Löslichkeit in Spiritus. Schimmel u. Co. erhielten folgende Werthe:

Bergamott-Oel, spec. Gew. 0,881 bis 0,885 (0,892),
Opt. Drehung (100 mm) + 8°30′ bis + 19°30′.
Pomeranzen-Oel, spec. Gew. 0,849 bis 0,855,
Opt. Drehung (100 mm) + 97°4′ bis 97°32′.
Citronen-Oel, spec. Gew. 0,857 bis 0,863,
Opt. Drehung (100 mm) + 40°10′ bis + 62°.

Eine Beimischung von *Pomeranzenöl* erniedrigt das spec. Gewicht des Bergamottöls, bei gleichzeitigem Anwachsen des Drehungsvermögens. Ferner verliert das Oel durch einen solchen Zusatz die Eigenschaft, in geringen Mengen 90 (Vol.) %ig. Alkohols löslich zu sein. — Weniger auffallend sind die Veränderungen,

1) Pharm. Journ. and Transact. 1891, No. 1081, 837.
2) Ber. von Schimmel u. Co. April 1891, 13.

welche die physikalischen Constanten des Bergamottöles durch Vermischen mit *Citronenöl* erleiden, immerhin ist auch in diesem Falle die Beimengung an dem niedrigen specifischen Gewicht und dem grösseren Drehungsvermögen zu erkennen, auch die Löslichkeit in 90 (Vol.) procent. Alkohol wird dadurch beeinträchtigt. Schimmel & Co. stellen die Veröffentlichung einer Methode zum Nachweis des Citronenöls auf rein chemischem Wege in Aussicht. — Verfälschungen mit *Terpenthinöl* kommen seltener vor, sie sind meist schon durch den Geruch zu erkennen, sie bedingen ein niedrigeres specifisches Gewicht des fraglichen Oeles sowie das Vorhandensein grösserer Mengen niedrig (um 160°) siedender Antheile (Pinen). — Zusätze von *fettem Oel* endlich, erkennt man an dem höheren specifischen Gewicht und an dem Rückstand, welchen das Oel beim Verdampfen bei 100° zurücklässt. Erwärmt man auf einem Uhrschälchen ca. 2 g Bergamottöl auf 100°, bis der Geruch vollkommen verschwunden ist, so verbleibt ein grüner, homogener Rückstand von salbenartiger Beschaffenheit, dessen Menge bei gutem Oel ca. 6 % beträgt. (Nur ganz frische Oele, welche noch nicht genügend abgesetzt haben, geben bisweilen einen grösseren Rückstand.) Bei Anwesenheit von fettem Oel wird der Verdampfungsrückstand vermehrt und zeigt eine ganz andere Consistenz: grüne dicke Schmiere am Boden und darüber stehende ölige, gelbe Flüssigkeit. — Auf Grund vorstehender Ermittelungen stellen Schimmel & Co. an ein tadelloses Bergamottöl folgende Anforderungen: Specifisches Gewicht nicht unter 0,880, opt. Drehung (bei 100 mm) nicht über +20°. Das Oel muss in $^1/_2$ Theil 90 (Vol.) procent. Alkohol klar löslich sein, diese Lösung darf sich auf weiteren Zusatz gleichstarken Alkohols nicht trüben. Verdunstungsrückstand nicht über 6 %, derselbe muss eine grüne, homogene Masse darstellen. Das Oel soll kein Pinen enthalten. — Zum Schluss sind noch einige Beispiele gefälschter Oele zur Illustration des Obengesagten zusammengestellt.

In der neuen (7.) Auflage der Oesterreichischen Pharmakopoe ist, wie Schimmel & Co. [1]) aus der deutschen Uebersetzung der Pharmakopoe von Schneider und Vogel ersehen haben, für das *Bergamottöl* die Vorschrift aufgenommen, „es sei farblos" und es muss somit das rectificirte Oel als officinell bezeichnet werden. Das von der gedachten Pharmakopoe vorgeschriebene spec. Gew. von 0,860 ist indessen auch für rectificirtes Oel zu niedrig, denn obgleich bei der Rectification das specifische Gewicht durch die Wegnahme schwerer, nichtdrehender Bestandtheile wesentlich leichter, die Drehung hingegen erhöht wird, so darf doch ersteres, bei normaler Rectification, nicht unter 0,870 sein.

Nach einer Bemerkung in der Zeitschrift des Allgem. Oesterreichischen Apotheker-Vereins liegt ein Uebersetzungsfehler des genannten Werkes vor, denn die Pharmakopoe fordert thatsächlich nur klares Oel (limpidum). In diesem Falle ist die Un-

1) Ber. v. Schimmel & Co., April 1891, 16.

richtigkeit der Forderung der Pharmakopoe, wie Schimmel & Co. [1]) später mittheilen, in Betreff des specifischen Gewichtes eine noch grössere. Wie schon früher dargethan wurde, ist das specifische Gewicht eines echten Bergamott-Oeles immer höher als 0,880. Ein solches von spec. Gew. 0,860 ist stets mit bedeutenden Mengen Terpenthin-Oel oder Pomeranzen-Oel versetzt.

Das *Bergamottöl* scheidet bei längerem Stehen einen gelblichen Bodensatz ab, das Stearopten des Bergamottöles, welches aus kochendem Alkohol in Nadeln krystallisirt erhalten wird. C. Pomeranz [2]) hat dasselbe einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Das *Bergapten* stellt zarte, weisse, seidenglänzende Nadeln dar, welche bei 188° schmelzen, in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem in Spuren löslich sind. In kaltem Alkohol ist es ebenfalls schwer löslich, leichter in siedendem Alkohol, in Eisessig, Benzol und Chloroform. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_8O_4$. Die Methoxylbestimmung ergab das Vorhandensein einer Methoxylgruppe $C_{11}H_5O_3(OCH_3)$. — Bei der Einwirkung von Jodmethyl und Kaliumhydroxyd auf Bergapten wurde ein Körper der Formel $C_{14}H_{14}O_5$ erhalten, welcher aus Alkohol in mikroskopischen, bei 52° schmelzenden Prismen krystallisirte, und ferner eine Säure der Formel $C_{13}H_{12}O_5$. Letztere bezeichnet Verfasser als Methylbergaptensäure. Sie krystallisirt in rhombischen, bei 138° schmelzenden Täfelchen und ist in Alkohol, Alkalien und Alkalicarbonaten leicht löslich. — Die Verbindung $C_{14}H_{14}O_5$ erwies sich als der Methylester der Methylbergaptensäure. Die Verseifung mit alkoholischem Kaliumhydrat führte wieder zur Methylbergaptensäure. — Lässt man analog Aethyljodid und Aetzkali auf das Bergapten einwirken, so gelangt man zur Aethylbergaptensäure, welche bei 142° schmelzende Prismen bildet und sich sonst wie die Methylbergaptensäure verhält. Die beiden Säuren leiten sich vom Bergapten durch Addition der Elemente des Methyl- bezw. Aethylalkohols ab: Das Bergapten erscheint demnach als das innere Anhydrid einer einbasischen Oxysäure $C_{12}H_{10}O_5 = C_{11}H_6O_2.OH.COOH$, welche Pomeranz als Bergaptensäure bezeichnet. Letztere besteht aber nur in alkalischer Lösung und geht, auf Zusatz von Säuren aus derselben abgeschieden, unter Abspaltung von Wasser in ihr Anhydrid, das Bergapten, über.

Ueber *Bergamottöl* s. auch *Citronenöl*.

Betelöl. Ein auf Manila aus frischen Blättern destillirtes Oel, ist von goldgelber Farbe, besitzt einen ausgesprochenen Geruch nach Betelphenol und hat ein specifisches Gewicht von 1,044 bei 15°. Zur Abscheidung des Phenols aus dem Oele wurde von Schimmel & Co. [3]) nach der früher beschriebenen Weise (Bertram und Gildemeister, Journal für practische Chemie, neue Folge 39 [1889], 349) verfahren. Das Phenol ging im Vacuum bei

1) Ber. von Schimmel & Co. 1891, Oct., 13. 2) Monatsh. d. Chemie 1891, 379. 3) Ber. v. Schimmel & Co., Oct. 1891, 5.

einem Druck von 11 mm ganz constant zwischen 128 und 129° über. Weitere Versuche ergaben, dass nur ein einziges Phenol, und zwar das früher beschriebene Betelphenol vorlag. Andere Bestandtheile sind nur in geringer Menge vorhanden, und von diesen machen Terpene nur einen kleinen Bruchtheil aus.

Schimmel & Co. [1]) fassen die Ergebnisse der verschiedenen, in den letzten Jahren ausgeführten Untersuchungen des *Betelöles* in folgenden Puncten zusammen. 1. Oel, aus frischen Blättern auf Java destillirt, enthält neben Terpenen und anderen Körpern Chavicol und Betelphenol. 2. Oel aus getrockneten Siamblättern besteht aus Sesquiterpen und Betelphenol. 3. Oel aus frischen Blättern (Java) destillirt, enthielt Terpene, Betelphenol und kleine Mengen eines anderen Phenols (vielleicht Chavicol). 4. Oel, aus frischen Blättern in Manila destillirt, enthält ausser Betelphenol kein anderes Phenol. — Das Betelphenol ist also in allen Betelölen vorhanden und als der charakteristische Bestandtheil derselben anzusehen.

Bittermandelöl. Im Handel kommen vielfach Gemische aus Bittermandelöl und Benzaldehyd vor, und soll nach Schimmel & Co. die Gegenwart von *Benzaldehyd* durch dessen constante Verunreinigung mit Chlorderivaten nachzuweisen sein. E. Merck [2]) hat jedoch gefunden, dass in neuester Zeit Benzaldehyd mit kaum nachweisbaren Mengen Chlorverbindungen hergestellt wird und dass andererseits auch zweifellos echtes Bittermandelöl nicht stets vollkommen frei von Chlorverbindungen ist. Es kann also weder aus der Anwesenheit von Chlor die Verunreinigung, noch aus der Abwesenheit desselben die Reinheit des Bittermandelöles mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Schimmel & Co. [3]) haben im Laufe der Jahre in zweifellos reinem selbstbereiteten Bittermandelöl niemals einen *Chlorgehalt* nachweisen können. Die Chlorverbindungen im Bittermandelöl können verschiedener Natur sein, entweder es sind organische Verbindungen, Benzylchlorid, Mono- und Dichlorsubstitutions-Producte des Benzaldehyds und des Benzylalkohols etc., oder es sind minimale Spuren anorganischer Chloride, Chlornatrium und Chlorcalcium, welche von dem Entwässern des Oeles herrühren könnten. Chlorverbindungen dieser Art sind mittels der von Schimmel & Co. angegebenen Prüfungsmethode (s. Jahresber. 1890. 359) nicht nachzuweisen. Es liegt auf der Hand, dass Verbindungen der letzteren Art die Qualität des Oeles nicht beeinflussen, während selbst sehr geringe Mengen der genannten organischen Chlorverbindungen, welche durch einen stechenden, widerlichen Geruch und höchst unangenehmen Geschmack ausgezeichnet sind, das Bittermandelöl in so ungünstiger Weise verändern, dass dasselbe zu feineren Parfümerien oder gar zur Liqueurfabrikation vollkommen unbrauchbar wird. Aus diesen Gründen kann man

1) Ber. v. Schimmel & Co, Oct. 1891, 5. 2) Merck's Jahresber. 1891. 3) Ber. v. Schimmel & Co. April 1891, 26.

sich bei der Beurtheilung der Reinheit eines Oeles vollkommen auf den Nachweis organischer Chlorverbindungen beschränken, welcher Nachweis durch die sogen. „Verbrennungsmethode“ leicht und sicher zu erbringen ist. Will man sich nicht mit diesem Prüfungsverfahren begnügen, so kann die Anwesenheit *gechlorter Substitutionsproducte* in einwurfsfreier Weise folgendermaassen nachgewiesen werden: Man oxydirt ein kleines Quantum des zu untersuchenden Oeles mit einer warmen alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat, zerstört den Ueberschuss des letzteren durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol, filtrirt und säuert das Filtrat mit reiner verdünnter Schwefelsäure an. Nach dem vollständigen Erkalten wird die ausgeschiedene Benzoësäure — welche die organischen Chlorverbindungen (mit Ausnahme etwa vorhandenen Benzylchlorids) in Form gechlorter Benzoësäuren enthält — auf ein Filter gebracht und sorgfältig ausgewaschen. (Sind in dem Filtrat grössere Mengen von Chlor vorhanden, so deutet dieses auf die Anwesenheit von organischen Chloriden in dem betreffenden Oel. Die Benzoësäure löst man in reiner Kalilauge, fügt etwas Salpeter hinzu, verdampft zur Trockne und erhitzt schliesslich in einer Platinschale. Der Glührückstand wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit Salpetersäure angesäuert, filtrirt und mittelst Silbernitrat auf Chlor geprüft. Die Gegenwart *organischer Chloride* (Benzylchlorid) kann in folgender Weise nachgewiesen werden: Man erhitzt 5—10 g Oel in einem Destillirkölbchen zum Sieden und fügt die ersten 10—12 Tropfen des Destillates in 5 %iger alkoholischer Kalilauge auf. Die Flüssigkeit wird am Rückflusskühler einige Zeit erhitzt, dann der Alkohol abgedunstet, der Rückstand mit Wasser versetzt und durch Ausschütteln mit Aether die öligen Bestandtheile (Benzylalkohol etc.) entfernt. Die wässerige Flüssigkeit wird in einer Schale kurze Zeit erwärmt, mit Salpetersäure stark angesäuert, nach vollständigem Erkalten die ausgeschiedene Benzoësäure abfiltrirt und das Filtrat auf Chlor geprüft. Diese Verfahren eignen sich mit einigen Modificationen auch zur annähernd *quantitativen* Bestimmung der betreffenden Chlorverbindungen im Bittermandelöl, welche man wegen des geringen Chlorgehalts und der dadurch bedingten grossen Substanzmenge mittels der sonst üblichen Verfahren nicht wohl ausführen kann. Auch das Heppe'sche ist zu einer quantitativen Bestimmung nicht ausreichend: einerseits werden bei derselben etwa vorhandene anorganische Chloride mit bestimmt, andererseits entziehen sich stets grosse Mengen des Oeles der Bestimmung, in Folge von Verdunstung und Verbrennung an der Oberfläche der Kali-Salpeterschmelze. — Bei der Prüfung eines von E. Merck bezogenen *Ol. Amygdal. ver.* chlorhaltig wurde bei Anwendung der Verbrennungsmethode eine starke Chlorreaction erhalten. Die Sonderprüfung in der angegebenen Weise ausgeführt, zeigte, dass sowohl organische Chloride als auch die genannten Chlorsubstitutionsproducte in dem Oel vorhanden waren. Darnach ist in demselben künstliches Benzaldehyd aus Toluol enthalten.

Schimmel & Co.[1]) theilen späterhin mit, dass sämmtliche inzwischen in den Handel gebrachte, angeblich „chlorfreie" künstliche Benzaldehyde, bei näherer Betrachtung dieses Prädicat nicht verdienten. Bei Anwendung der bekannten Silbernitrat-Probe liess sich nicht nur im Oel selbst, sondern auch in Gemischen mit ächtem, natürlichen Oel das Chlor ganz deutlich nachweisen.

Zum *Nachweis von Nitrobenzol in Bittermandelöl* soll man das zu prüfende Oel mit Manganoxyd und Schwefelsäure erwärmen. Bittermandelöl entwickelt einen üblen Geruch, welcher allmälig schwindet; der Geruch des Mirbanöls aber bleibt anfangs unverändert, verwandelt sich später in Zimtgeruch[2]).

Buccublätter-Oel. Die verschiedenen im Handel befindlichen Buccublätter variiren sehr stark sowohl in Bezug auf den Oelgehalt, als auch hinsichtlich der Zusammensetzung ihrer ätherischen Oele. Zwei in jüngster Zeit von Schimmel & Co.[3]) destillirte Sorten von Blättern zeigten diese Unterschiede in besonders hervorragender Weise. 1. Lange Buccublätter, ausschliesslich Blätter von Barosma serratifolia Willd., gaben 1 % ätherisches Oel vom spec. Gew. 0,944, welches selbst bei starker Winterkälte nur sehr wenig krystallinisches Diosphenol (Buccukampher) ausschied. Auch durch Behandlung mit Lauge konnten dem Oele nur geringe Mengen dieses Körpers entzogen werden. 2. Runde Buccublätter, fast durchweg Blätter von Barosma betulina Bartling. Die Oelausbeute betrug 2 %. Schon bei gewöhnlicher Temperatur war das Oel ganz mit Krystallen von Diosphenol durchsetzt.

Cajeputöl. Schimmel & Co.[4]) suchen das wissenschaftliche Interesse für die ätherischen Oele folgender Melaleuca-Arten zu wecken:

Melaleuca decussata R. Br. liefert ein äther. Oel (ca. $^3/_8$ %) von öliger Consistenz und dunkelgelber Farbe. Spec. Gewicht 0,988, siedet bei 183 bis 209°. Es ähnelt im Geschmack und Geruch dem Cajeputöl. (Victoria und Südaustralien.) — *M. ericifolia Smith* liefert ein hellgelbes, im Geschmack und Geruch ebenfalls dem Cajeputöl sehr ähnliches Oel. Spec. Gewicht 0,899 bis 0,902, siedet zwischen 149—184° (Wittstein-Müller), 1000 Lbs. Blätter geben 5 oz. Oel. Drehung nach Gladstone + 26°. (Alle Colonien mit Ausnahme von Westaustralien.) — *M. genistifolia Smith* liefert ein Oel von gelblich-grüner Farbe und mildem Geruch und Geschmack. Nach Bosisto lieferten 100 lbs. Blätter 10 oz. 2 Dr. Oel. (Neu-Süd-Wales und Nordaustralien.) — *M. linariifolia Smith* liefert ein hellgelbes, dünnflüssiges, angenehm cajeputartig riechendes Oel von angenehmem macisartigen Geschmack, der später minzenartig wird. Spec. Gewicht 0,903, Siedepunct 175—187°. Ausbeute 28 oz. von 100 lbs. frischen Blättern (Bosisto). Drehung + 11° (Gladstone). (Neu-Süd-Wales und Queensland.) — *M. squarrosa Smith* liefert nach Bosisto sehr geringe Ausbeute eines grünen ätherischen Oeles von unangenehmem Geschmack. (Südaustralien, Tasmanien, Victoria und Neu-Süd-Wales.) — *M. uncinata R. Br.* Das ätherische Oel dieser Gattung ist von grüner Farbe und ähnelt im Geschmack dem Cajeputöl, mit pfefferminzartigem Beigeschmack. (Süd- und Westaustralien, Victoria, Neu-Süd-Wales und Queensland.) — *M. Wilsonii F. v. M.* liefert ein ätherisches

1) Ber. von Schimmel & Co., Oct. 1891, 23. 2) durch Pharm. Post 1891, 16. 3) Ber. v. Schimmel & Co., April 1891, 6. 4) Ber. v. Schimmel & Co., 1891, Oct., 6.

Oel, welches dem Cajeputöl sehr ähnlich ist. Dasselbe ist hellgelb von Farbe und besitzt ein spec. Gewicht von 0,925. 100 lbs. frische Blätter gaben 4 oz. Oel. (Victoria und Südaustralien.)

Das *ätherische Oel der Blätter von Chenopodium ambrosioides* haben Schimmel & Co.[1]) dargestellt, um eine genauere Untersuchung desselben zu ermöglichen. Das Oel besitzt durchaus nicht „ambrosischen" Wohlgeruch, riecht vielmehr durchdringend widerlich, kampherartig, narcotisch. Spec. Gewicht = 0,901 bei 15° C.

Citronenöl. Ueber *lösliche Antheile des Citronen- und Bergamottöles;* von L. Crismer[2]). Tilden und Beeck haben bereits (Chem.-Ztg. 1890, No. 23) eine Arbeit über krystallisirte Bestandtheile des Citronenöles und Bergamottöles veröffentlicht. Der von diesen beiden Chemikern erhaltene Körper des Citronenöles hatte die Formel $C_{14}H_{14}O_6$, und lag sein Schmelzpunct bei 116° C. Bergamottöl lieferte Krystalle, die bei 270 bis 271° schmolzen. Da genannte Chemiker einen Weg zur Erhaltung der fraglichen Körper nicht angegeben haben, so ist keine Kritik daran zu üben, warum Crismer Körper von anderen Eigenschaften erhielt. Er stellte aus verschiedenen Mustern, die in gewissen Zeitintervallen angeschafft wurden, auf folgende Weise seine Körper dar: Man destillirt das ätherische Oel aus dem Dampfbade bei einem Luftdruck von 10 mm. Sobald nichts mehr übergeht, fügt man zu dem Reste Petroläther, bis eben eine Fällung eintritt, und setzt an einem kalten Orte zur Ruhe. Nach einigen Tagen haben sich Krystalle abgeschieden. Dieselben sind bräunlich gefärbt und riechen sehr stark. Die Reinigung derselben erfolgt durch Umkrystallisiren aus absolutem Aether. Der Schmelzpunct liegt bei 144° und erhöht sich durch häufiges Umkrystallisiren nicht mehr. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt die Substanz eine braune Färbung, bei Gegenwart von Spuren Salpetersäure entsteht Grünfärbung. Die Elementaranalyse ermöglicht die Aufstellung folgender Formel: $C_{10}H_{10}O_4$. Bergamottöl liefert bei derselben Behandlung Krystalle vom Schmelzpunct 183 bis 184° C.

Beiträge zur Kenntniss des Citronenöles lieferte auch V. Oliveri[3]). Dasselbe zerlegt sich bei fractionirter Destillation in einen zwischen 170 bis 170,5°, einen zwischen 176 und 178° und einen dritten zwischen 240 bis 242° siedenden Antheil. Der erste ist eine farblose, leicht bewegliche, sehr rein nach Citronenöl riechende Flüssigkeit von einem spec. Gewicht von 0,8867 und besteht aus Limonen, $C_{10}H_{16}$, bildet mit Brom das krystallinische, bei 31° schmelzende Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, mit Salzsäure das hexagonale, in farblosen Tafeln krystallisirende Dichlorhydrat, $C_{10}H_{18}Cl_2$, das bei 50° schmilzt. Der zweite, gegen $^9/_{10}$ des ganzen Destillats ausmachende Antheil hat ein spec. Gew. 0,899

1) Ber. v. Schimmel & Co., 1891, April, 49. 2) Bull. de la Soc. chimiq. de Paris T. VI. 80. 3) Le staz. sperim.-agric. ital. 20, 130 durch Apoth.-Ztg. 1891, 341.

und ist identisch mit Limonen. Sein Tetrabromid schmilzt aber erst bei 102—103°. Der wesentlichste Bestandtheil des 3. Antheils ist das Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$. Spec. Gew. dieses Antheils ist 0,9847, das Tetrabromid und Dichlorhydrat sind nicht krystallisationsfähig. Bekanntlich wird das Citronenöl nur allzu häufig mit Terpenthinöl verfälscht. Da dieses aus Pinen oder zwischen 155 bis 168° siedenden Terebentenen besteht, so vermag man eine *Verfälschung des Citronenöles mit Terpenthinöl* durch den Polarisationsapparat nachzuweisen. Die je nach Alter des Citronenöles schwankende Polarisation beträgt 117 bis 123°, im Mittel bei Anwendung eines 20 cm langen Rohres 120°, die des französischen Terpenthinöles —55°. Hiernach drückt sich jedes Volumprocent Terpenthinöl, mit dem das zu untersuchende Ol. Citri verfälscht ist, durch eine Erniedrigung um 1,75° aus, also mit 5 % verfälschtes 111,25°, mit 10 % 102,50°, mit 20 % 85°. Das russische, von Pinus silvestris abstammende und fast ganz aus Silvestren bestehende Terpenthinöl sowie das aus der Pinus australis erhaltene und aus Australen bestehende australische sind rechtsdrehend (= + 11,78 bezw. 13,16°), lenken also in geringerem Grade ab als das französische Oel, bei 10 % auf ca. 110° gegen 102,5°, wie bei diesem.

Citral. Um günstige Resultate mit dem Citral als *Ersatz des Citronenöls* zu erhalten, muss, wie Schimmel & Co.[1]) mittheilen, unbedingt daran festgehalten werden, dass auf Grund genauer Ermittelungen im Citronen-Oel durchschnittlich nicht mehr als 7½ % Citral enthalten sind und dass somit 1 kg Citronen-Oel durch 75 g Citral vollständig ersetzt wird. Als sehr zweckmässig hat sich die Verwendung des Citrals in Mischung mit frischem Citronen-Oel bewährt, und zwar nicht nur zur Anfertigung von Liqueuren, sondern namentlich auch zur Bereitung von Citronen-Sirup für Limonaden. Man bereitet sich am Einfachsten eine Mischung von 14 Theilen Citronen-Oel und 1 Theil Citral und rechnet auf 100 kg Sirup 10—15 g von diesem Gemisch, welches vorher in etwas Spiritus aufzulösen ist. Nach einer Reihe von Versuchen liefert dieses Verfahren einen vollständig klaren und sehr aromatischen Sirup.

Ueber *Citral* liegen die Resultate einer Untersuchung von F. W. Semmler[2]) vor, welcher fand, dass der bei der Oxydation von Geraniol mit Chromsäuregemisch erhaltene Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ mit Citral identisch ist. Durch weitere Oxydation mit Silberoxyd gelangte er zur Geraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2$, einem dünnflüssigen Oele. Bei der Behandlung des Citrals mit saurem schwefelsaurem Kali wurde unter Abspaltung von einem Molekül Wasser Cymol gebildet.

Citral wurde von Schimmel & Co.[1]) bisher in folgenden ätherischen Oelen aufgefunden:

1. Citronen-Oel von Citrus Limonum; 2. Limette-Oel von Citrus Li-

1) Ber. v. Schimmel & Co., Oct. 1891, 52.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 3556 u. 1891, 203.

metta; 3. Mandarinen-Oel von Citrus Madurensis Loun.; 4. Lemongrass-Oel von Andropogon citratus; 5. Eucalyptus-Oel von Eucalyptus Staigeriana; 6. Backhausia-Oel von Backhausia citriodora; 7. Citronellfrucht-Oel von Tetranthera citrata N.; 8. Japan. Pfeffer-Oel von Xanthoxylum piperitum.

Citronella-Oel. Bemerkungen über das im Handel vorkommende Citronellaöl; von J. C. Umney[1]). Die als Verbena-, Gingergrass- und Citronellaöl bekannten Oele stammen bekanntlich von Andropogon citratus, Andropogon Schoenanthus und Andropogon Nardus. Im Aussehen variiren sie beträchtlich; die beiden ersten sind gewöhnlich gelblich-braun, das dritte ist bald gelb, bald smaragdgrün, das gelbe Oel wird am Lichte bald grün. Um zu constatiren, worauf der Farbenwechsel beruht, untersuchte Verfasser acht Muster verschiedener Provenienzen und setzte jedes dem Lichte aus. Fünf Muster waren von vornherein grün, von den drei gelben wurden zwei sehr schnell grünlich gefärbt, und nur ein einziges behielt constant die gelbe Farbe. Durch Schütteln mit einer verdünnten Lösung von Kaliumferrocyanid erhielt Verfasser bei den sieben ersten Mustern einen rothen Niederschlag von Kupferferrocyanid. Die auf diese Weise blassgelb gewordenen, anfangs grünen Oele zeigten sich, auch beim Aussetzen an das Sonnenlicht, nunmehr farbbeständig, erwärmte man jedoch eine Probe davon nur wenige Minuten auf dem Wasserbade mit einer Spur metallischen Kupfers, so entstand aufs neue die grüne Farbe. Somit ist bewiesen, dass dieselbe der Anwesenheit von *Kupfer* zu verdanken ist, das natürliche Oel aber an und für sich eine gelbliche Färbung besitzt. Die grüne Farbe wird durch Erwärmen des Oeles auf 50° C. zerstört, bei höherer Temperatur erhält man ein saures, aus Essigsäure bestehendes Destillat. Hiernach scheint das Metall an Essigsäure gebunden, die wohl durch Zersetzung eines Aldehyds oder partielle Zersetzung eines Acetessigesters entsteht. Schimmel & Co. fordern, dass das Citronellaöl ein spec. Gewicht nicht unter 0,895 bei 15° C. besitze, Dodge fordert ein solches von 0,877 bei 16° C. Merkwürdigerweise hatte das kupferfreie Oel ein noch geringeres spec. Gewicht (0,870) und zeigte sich mit Petroleum verfälscht. Die grüne Färbung des Citronellaöles erinnert an die des grünen Cajeputöles, hinsichtlich dessen von Guibourt und Histed ebenfalls Kupfer als Ursache der Grünfärbung angegeben wurde.

Das *Citronellon* $C_{10}H_{18}O$, welches bereits vor längerer Zeit im Citronell-Oel und in den ätherischen Oelen der Blätter von *Eucalyptus dealbata und E. maculata* aufgefunden wurde, ist von F. W. Semmler[2]) untersucht worden. Durch Oxydation des Citronellons mit Silberoxyd erhielt Verf. eine flüssige Säure $C_{10}H_{18}O_2$, welcher er den Namen Citronellasäure giebt. Hierdurch entscheidet sich die Frage, ob das Citronellon als Aldehyd oder Keton anzusehen sei, zu Gunsten der ersteren Anschauung.

---

1) Pharm. Journ. and Transact. 1891, 1085, 922.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 209.

Coriandrol nennt Semmler[1]) den Hauptbestandtheil des Coriander-Oeles. Coriandrol, von dem 90 % im Coriander-Oel enthalten sind, besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, siedet zwischen 194 und 198°, ist optisch rechtsdrehend und hat ein spec. Gew. von 0,8679 bei 20°.

Coniferenöle. Einen *Beitrag zur Beurtheilung der ätherischen Coniferenöle* hat Ed. Hirschsohn[2]) geliefert. (S. auch S. 422.) *Terpenthinöl.* Die mit verschiedenen Mustern ausgeführten Destillationsversuche zeigen, dass das Terpenthinöl, wie schon von Dragendorff angeführt, sehr leicht mit Wasserdampf übergeht, bei dem ersten Destillat die Oelmenge die Wassermenge übertrifft und bei einem guten frischen französischen Terpenthinöl das Verhältniss des Oeles zum Wasser wie 1 : 0,7 ist. Es könnte verlangt werden, dass bei einem guten und frischen französischen Terpenthinöl die Menge davon im ersten Destillate mindestens 58 % betragen soll und die Gesammtmenge im ersten und zweiten Destillate 96—98 % sein muss. Ist die Menge eine geringe, so ist das Oel schon kein gutes und vielleicht auch schon verharzt. Ob ein Oel *verharzt* ist, lässt sich ausserdem auch noch durch die Löslichkeit der dritten Fraction in 90 %ig. Alkohol darthun, da bei einem frischen Oel dieser Antheil bedeutend schwerer löslich ist (1 Vol. Oel in 10—16 Vol. 90 %ig. Alkohol) als die Antheile der ersten und zweiten Fraction, von welchen sich 1 Vol. Oel in 5 Vol. 90 %ig. Alkohol löst. Sobald Verharzung eingetreten, wird das Oel der dritten Fraction bedeutend leichter löslich (1 Vol. Oel in 1 Vol. 90 %ig. Alkohol), während die Löslichkeit der beiden ersten Destillate dieselbe bleibt. — *Petroleum* lässt sich durch die Löslichkeitsprobe leicht im Terpenthinöl erkennen. — *Fichtennadelöl.* Zur Beurtheilung der Güte eines Fichtennadelöles lassen sich folgende Anhaltspuncte aufstellen: 1. Bei frischen Oelen ist dasjenige Oel besser und werthvoller, welches in die beiden ersten Destillate die geringste Menge Oel übergehen lässt; bei guten Oelen schwankt sie zwischen 68—84 %, bei weniger guten beträgt sie 85 bis 90 %. 2. Dasjenige Oel ist besser, bei dem die Gesammtmenge des Oeles der Destillate 5 und folgende die grösste ist, es schwankt dieselbe, soweit die Beobachtungen bis jetzt ergeben, zwischen 10 bis 25 %. 3. Bei guten und frischen Oelen sind die letzten Fractionen schwer löslich in Alkohol. 4. Zur Beurtheilung der Güte kann auch das Verhalten der letzten Antheile gegen Bromchloroform und Essigsäurereagens herangezogen werden. — *Abiesöle.* Das Oel der *Abies pectinata* unterscheidet sich von dem Oele von *Pinus silvestris* durch die geringere Oelmenge, welche ins erste Destillat übergeht, da dieselbe hier höchstens 42 %, die Gesammtmenge der beiden ersten Destillate höchstens 68 % beträgt. Die einzelnen Fractionen dieses Oeles besitzen eine bedeutend leichtere Löslichkeit in Alkohol, als es beim Fichtennadelöl der Fall ist, und werden hier zur Lösung der ersten Fraction schon 4,4 Vol. 90 %ig. oder 20 Vol. 80 %ig. Alkohols genügen; die zweite Fraction löst sich schon in 1 Vol. 90 %ig. oder 1,4 Vol. 80 %ig. Alkohols. Die Fractionen 3 und folgende geben schon mit 70 %ig. Alkohol eine klare Lösung, was bei Ol. Pini silvestris nicht der Fall ist. Auch bei diesem Oel werden die Antheile gradatim schwerer löslich und ändert sich dieses nur dann, wenn das Oel verharzt ist, indem dann eine leichtere Löslichkeit eintritt. Als weiteres Unterscheidungsmerkmal des Oeles von Abies pect. ergiebt sich, dass die Fractionen 3 und folgende mit Bromchloroform keine wahrnehmbare Veränderung erkennen lassen und die Bromfarbe der Mischung längere Zeit anhält, beim Oele von Pinus silvestris findet eine Entfärbung und Aenderung in Rothviolett statt. Das Oel von Abies pectinata lässt sich durch seine leichte Löslichkeit in Alkohol vom Ol. Pini silvestris unterscheiden, es ist zur Lö-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 206.
2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1891, No. 31—41.

sung von 1 Vol. Ol. Abiet. pectinat. 1 Vol. 90 %ig. Alkohols nöthig und zur Lösung derselben Menge Ol. Pini silvestris 30—60 Vol. Auch das Lösungsvermögen des Oeles für Jodol kann zur Unterscheidung beider Oele benutzt werden, da vom Ol. Abiet. pectinatae zur Lösung von 1 g Jodol 7—8 cc genügen, vom Ol. Pini silvestris werden zur Lösung derselben Menge Jodol 30—60 cc verbraucht. Ebenso sind die Verseifungszahlen beider Oele sehr verschieden, das Oel von Pinus silvestris hat die Verseifungszahl 14—16 und Ol. Abiet. pectinata eine solche von 60—70. Die mit dem Oele von *Abies sibirica* erhaltenen Resultate zeigen, dass dieses Oel sich zu dem vorhergehenden von Abies pectinata sehr ähnlich verhält; es gehen auch hier ins erste Destillat 40—48 % über, beim zweiten schwankt diese Menge zwischen 18—26 % und die Gesammtölmenge der Destillate 3 und folgende zwischen 27 und 39 %. Es wäre also zu verlangen, dass die Gesammtmenge des Oeles der beiden ersten Destillate bei einem guten Ol. Abiet. Sibir. etwa 58—70 % beträgt; steigt die Menge, so lässt dieses auf ein schlechtes Oel schliessen. Dagegen ist die Gesammtmenge des Oeles der Destillate 3 und folgende bei guten Oelen etwa 27—49 %, während sie bei schlechten nur 15—23 % ausmacht. In Bezug auf seine Löslichkeit in Alkohol stimmt dieses Oel mit dem von Abies pectinata und Pinus silvestris auch darin überein, dass die einzelnen Fractionen eine verschiedene Löslichkeit zeigen, die ersten Destillate sind schwerer, die mittleren leicht und die letzten wiederum schwer löslich. Dieses ändert sich, wenn das Oel verharzt, indem dann auch die letzten Antheile leicht löslich werden. Die Farbenreactionen mit Essigsäurereagens sind gleichfalls bei einem alten Oel nicht mehr so schön wie bei den frischen Proben, Bromchloroform dagegen giebt sowohl mit frischen wie mit verharzten Oelen dieselben Reactionen. Das Oel von Abies Sibirica zeigt bezüglich seiner Löslichkeit in Alkohol fast dasselbe Verhalten, wie das Oel von Abies pectinata, bei beiden Oelen lösen sich die ersten Antheile schon in 80 %ig. Alkohol und die mittleren in 70 %ig., zum Unterschiede von Ol. Pini silvestris, welches sich nur in 90 %ig. Alkohol löst. Auch die Farbenreactionen der einzelnen Fractionen der Oele von Abies Sibirica und pectinata sind einander sehr ähnlich, so dass angenommen werden kann, dass beide Oele sehr ähnliche, wenn nicht identische Bestandtheile enthalten. — *Wachholderöl.* Für die Beurtheilung der Wachholderöle ergeben sich folgende Gesichtspuncte: 1. Ein Wachholder*beeröl* ist desto besser, je grösser die Menge der Destillate 3—8, welche Menge bei guten Oelen zwischen 10—19 % schwankt; oder umgekehrt: je kleiner die Oelmenge der beiden ersten Destillate, desto werthvoller das Oel. 2. Die Destillate 3—8 sind bei guten und frischen Oelen in Alkohol schwer löslich und nimmt die Schwerlöslichkeit der einzelnen Antheile gradatim zu. Die Destillate 3—8 guter und brauchbarer Oele geben mit Bromchloroform und Essigsäurereagens schöne Farbenreactionen. Wachholder*holzöl* zeigt bei der Destillation ein fast genau gleiches Verhalten, wie ein Gemenge von Beerenöl mit Terpenthinöl. Sowohl die Löslichkeitsversuche wie die Reactionen eines Gemenges von Wachholderbeeröl mit 80 Volumproc. Terpenthinöl sind fast genau dieselben wie bei einer Probe des Ol. lign. Juniperi. — *Sadebaumöl* Zur Begutachtung eines Sabinaöles sind folgende Momente zu beachten. 1. Die Oelmenge des ersten Destillates schwankt zwischen 26—36 % und beträgt die Gesammtölmenge der beiden ersten Fractionen gewöhnlich 40 bis 48 %. 2. Zur Lösung von 1 Vol. der ersten Fraction genügen 4 Vol. 90 %ig. Alkohols und zum Lösen derselben Menge Oel der zweiten Fraction — 1 Vol. 90 %ig. oder 9 Vol. 80 %ig. Alkohols. — *Thujaöl.* Von den abgehandelten Oelen zeigt das leider nur in einer Probe vorgelegene Oel von Thuja occident. eine grosse Aehnlichkeit mit den Abiesölen und dem Sabinaöl, sowohl in der Menge der einzelnen Fractionen als auch in der Löslichkeit und dem Verhalten gegen Bromchloroform und Essigsäurereagens. — *Cedernholzöl.* Ganz verschieden von allen übrigen Coniferenölen verhält sich das Cedernholzöl, dasselbe geht mit Wasserdämpfen sehr schwer und verhältnissmässig gleichmässig über und sind die einzelnen Fractionen, namentlich die ersteren,

nur in einem 95 %ig. Alkohol löslich, wodurch sich dasselbe von allen bis jetzt untersuchten Coniferenölen unterscheidet. Bei diesem Oele würde sich ein Zusatz von Terpenthinöl leicht nachweisen lassen, da die ganze zugesetzte Menge ins erste Destillat gehen muss.

Dillöl, indisches. Das aus indischen Dillsamen destillirte Oel zeigte, abgesehen von dem ganz verschiedenen Aroma, auch in der chemischen Zusammensetzung grosse Verschiedenheit von dem aus deutschen Samen gewonnenen. Das deutsche Dillöl besteht aus Limonen und Carvol und besitzt im Durchschnitt ein spec. Gewicht von 0,910. Das indische Dillöl dagegen zeigte das spec. Gew. 0,970 und eine optische Drehung von + 41° 30′. Eine nähere Untersuchung stellen Schimmel & Co.[1]) in Aussicht.

Dostenkraut-Oel (Oleum Origani vulgar.) besitzt nach Schimmel & Co.[2]) einen kräftig aromatischen Geruch und gewürzhaft bitterlichen Geschmack. Der Oelgehalt des Krautes ist gering (0,24 %). Spec. Gew. 0,893.

Eucalyptusöle. Australisches Eucalyptusöl von Eucalyptus oleosa ist nach Mittheilungen von Schimmel & Co.[3]) ausserordentlich reich an Eucalyptol und erstarrt in Kältemischung zu einer breiartigen Masse. Dieses Oel hat ausserdem die angenehme Eigenschaft, frei von den Hustenreiz erregenden leichten Bestandtheilen zu sein und eignet sich daher gut zur Zerstäubung im Krankenzimmer. Cumin-Aldehyd ist in demselben ebenfalls reichlich vorhanden, wie schon durch den Geruch deutlich wahrnehmbar. Das specifische Gewicht wird mit 0,923 bei 15,5° C. angegeben. Bei der Destillation sollen übergehen: 1 % unter 170° C.; 72 % zwischen 170 und 180° C.; 18 % zwischen 180 und 190° C.; 8 % zwischen 190 bis 225° C. Das Oel ist schwach linksdrehend. Die Ablenkung des polarisirten Lichtes bei 100 mm Säulenlänge beträgt — 3° 53′.

Eucalyptus-Oel ist neuerdings von Wallace of West-End Otacamund auch in Indien gewonnen worden, und zwar aus E. Globulus, welches üppig auf den Neilgherry Hills wächst[3]).

Australisches Eucalyptus-Oel aus E. Amygdalina scheint von den Nachfolgern Bosisto's nicht mehr hergestellt zu werden[3]).

Wie H. Thoms[4]) mittheilt, wird von Seiten der Timbury's Eucalyptus Oil Comp. in Gladstone-Queensland neuerdings versucht, das *ätherische Oel von Eucalyptus maculata var. citriodora* in die Therapie einzuführen unter der Angabe, dass dasselbe dreimal so stark antiseptisch wirken solle als Carbolsäure und ein ausgezeichnetes Heilmittel darstelle gegen Bronchitis, Neuralgien, Diarrhöen, Würmer etc. etc. Während das Oleum Eucalypti verum aus Eucalyptus globulus, zu 3 Viertheilen aus Eucalyptol besteht (spec. Gewicht 0,922 bei 15°, Siedepunct 170 bis 180°), enthält das Oleum Eucalypti australe (spec. Gewicht 0,860 bis

1) Ber. v. Schimmel & Co., Oct. 1891, 12. 2) Ber. v. Schimmel & Co. 1891, April, 49. 3) Ber. v. Schimmel & Co., April 1891, 18. 4) Apoth.-Zeitung 1891, 438.

0,870 bei 15°, Siedepunct 165 bis 180°), aus Eucalyptus amygdalina nur kleine Mengen Eucalyptol und besteht zumeist aus Terpenen, unter diesen Links-Phellandren. — Ueber das Ol. Eucalypti maculatae var. citriodor. liegt auch eine Veröffentlichung von Schimmel & Co.[1]) vor, im Anschluss an eine Arbeit von F. Dodge über Ol. Citronellae. Denselben aldehydischen Körper, den Dodge im Citronellöl nachgewiesen hat, haben Schimmel & Co. schon früher im Ol. Eucalypt. citriod. gefunden und Citronellon genannt. Die australischen Fabrikanten pflegen von dem Oele zwei Sorten darzustellen, aus auserlesenen Blättern und aus gewöhnlichen und Stengeln. Schimmel & Co. erhielten aus direct aus Queensland bezogenen Blättern 3,7 % Ausbeute. Dieses Oel aber enthält kein Eucalyptol. Da es jedoch einen angenehmen Melissegeruch hat, so kann es vielleicht in der Parfümerie Verwendung finden. — Thoms fand das Timbury'sche Oel gleichfalls frei von Eucalyptol. Die Hauptmenge desselben ging bei der Destillation bei 200 bis 205° über, die erfolgreiche Natriumbisulfitreaction macht es wahrscheinlich, dass der Hauptbestandtheil dieses Oeles mit Citronellon identisch ist.

Eucalyptus-Oel von E. rostrata erinnert im Geruch und Geschmack an das Oel von Eucalyptus odorata. Wittstein und Müller geben das specifische Gewicht mit 0,918, den Siedepunct mit 137—181° an. Schimmel & Co[2]) ermittelten ein specifisches Gewicht von 0,924 bei 15°, die optische Drehung + 12° 58′ bei 100 mm Röhrenlänge. Das Oel besitzt einen starken Geruch nach Valeraldehyd und enthält reichliche Mengen von Cineol.

R. H. Davies und Pearmain[3]) hatten *Eucalyptusöle* und *Eucalyptol* zu ihrem Studium gemacht. Sie analysirten 24 Muster Eucalyptusöl, von denen 21 im Handel vorkamen, auf specifisches Gewicht, Löslichkeitsvermögen, Salicylsäure, Löslichkeit in Alkohol, salpetrige Säurereaction, Säuregehalt und Jodabsorptionszahl. Ferner befassten sie sich mit dem Gehalt der Oele an reinem Eucalyptol, das sie durch Ausfrieren bestimmten. Von besonderem Interesse geht aus der Arbeit hervor, dass das Oel von *Eucalyptus oleosa*, das jetzt in England stark vertrieben wird, sehr reich an Eucalyptol ist und dem Oele von Eucalyptus globulus mindestens an Werth gleichsteht. Es ist dies eine Bestätigung der Mittheilung Schimmel's.

In dem Werke von Maiden, „Useful Native Plants of Australia" sind ausser E. globulus und E. maculata var. citriodora noch folgende ölhaltige Eucalyptusarten verzeichnet[4]):

E. Baileyana F. v. M. Die frischen Blätter lieferten $^{9}/_{10}$ % eines ätherischen Oeles von 0,890 spec. Gewicht. Melissenartig von Geruch. Einheimisch bei Brisbane (Queensland). — *E. capitellata Smith.* Das aus dieser Gattung gewonnene ätherische Oel soll kaum von Pfefferminzöl zu unterscheiden und von ausgezeichneter Wirkung gegen Kolik sein. Vorkommen:

1) Ber. v. Schimmel & Co., Apr. 1891, 18. 2) Ber. v. Schimmel & Co. Oct. 1891, 40. 3) Pharm. Ztg. 1891, 543. 4) Ber. v. Schimmel & Co., Oct. 1891, 15.

Victoria bis Queensland. — *E. corymbosa Smith.* Das daraus gewonnene ätherische Oel soll nach Citronen und Rosen riechen, der Geschmack bitter, etwas kampherartig sein. Es ist farblos. Spec. Gewicht 0,881 bei 15°. Nach Bosisto gaben 100 lbs. Blätter 90 oz. 3 Dr. Oel. Vorkommen: Küstendistricte von Neu-Süd-Wales und Süd-Queensland. — *E. goniocalyx F. v. M.* Das ätherische Oel dieser Eucalyptusgattung ist von hellgelber Farbe und besitzt einen stechend penetranten unangenehmen Geruch und widerlichen Geschmack. Spec. Gewicht 0,918. S.-P. 152 bis 175°. 100 lbs. frische Blätter gaben 16 oz. ätherisches Oel. (Victoria und Neu-Süd-Wales.) — *E. gracilis F. v. M.* 1000 lbs. frischer Zweige gaben $54^1/_2$ oz. ätherisches Oel. Notizen über den Geruch dieser Sorte fehlen. (Victoria, Neu-Süd-Wales, Queensland und Südwestaustralien.) — *E. haemastoma Smith.* Frische Blätter lieferten nahe an $1^1/_2$ % ätherisches Oel von 0,880 spec. Gewicht. Bancroft beschreibt den Geruch als geranium- und pfefferminzartig. (Siehe auch Schimmel's Bericht vom April 1888.) (Illawarra [Neu-Süd-Wales] bis Wide-Bay (Queensland). — *E. inrassata Labill.* 1000 lbs. frische Zweige, wovon ungefähr die Hälfte Blätter, lieferten 140 oz. ätherisches Oel, über deren Geruch oder sonstige Eigenschaften nichts verlautet. — *E. leucoxylon F. v. M.* Bosisto giebt die Oelausbeute von 100 lbs. Blätter auf 16 oz. 7 Dr. an, also über 1 %, bemerkt aber, dass die Blätter erhitzt waren und jedenfalls einen Theil des Oeles verloren hatten. Geruch und Geschmack sollen dem Oel von Eucalyptus oleosa ähneln. Spec. Gew. 0,923. S.-P. 155—178°. Spencers Golf (Südaustralien), Victoria, Neu-Südwales bis Queensland. — *E. longifolia Link.* Dieses Oel soll einen aromatisch kühlenden Geschmack und flüchtig kampherartigen Geruch besitzen. Spec. Gew. 0,940. S.-P. 194—215°. Die Ausbeute von 100 lbs. Blätter, die auf dem Transport gelitten hatten, betrug 3 oz. $3^1/_2$ Dr. Das Oel soll dickflüssig sein und einem fetten Oele gleichen, auf Papier einen Fleck hinterlassend, der auf eine besondere Substanz, die darin gelöst, hinweist. Auch das hohe specifische Gewicht unterstützt diese Vermuthung. (Bosisto.) Victoria, Neu-Südwales bis Port Jackson. — *E. maculata Hook.* Frische Blätter lieferten ein Oel mit spec. Gew. 0,891 (Staiger). (Ueber Geruch etc. siehe Bericht von Schimmel & Co., April 1888.) Port Jackson nördlich bis Queensland. — *E. microcorys F. v. M.* Die frischen Blätter gaben nahe an 2 % eines ätherischen Oeles von spec. Gew. 0,896 (Staiger). (Ueber Geruch und sonstige Eigenschaften siehe Bericht von Schimmel & Co., April 1888.) Nördliche Küstendistricte von Neu-Südwales bis Cleveland Bay (Queensland). — *E. obliqua L'Herit.* Das ätherische Oel soll von rothgelber Farbe, mildem Geruch und bitterem Geschmack sein. Spec. Gew. 0,899. S.-P. 171—195° (Wittstein & Müller). Südlicher Küstendistrict von Neu-Südwales, aber hauptsächlich Tasmania, Victoria und Südaustralien. — *E. odorata Behr.* Baron v. Müller fand in 1000 lbs. Zweigen mit ca. 500 lbs. Blättern $112^1/_2$ oz. ätherisches Oel. Bosisto giebt an, dass 100 lbs. Blätter von Bäumen der höheren Lagen 4 oz. 13 Dr. eines Oeles von 0,922 spec. Gew. geben, während die Ausbeute derselben Quantität Blätter von Bäumen in niederen, sumpfigen Lagen nur $5^1/_2$ Dr. Oel von 0,899 spec. Gew. lieferten. Es ist hellgelb von Farbe mit grünlichem Schein und von aromatisch-kampherartigem Geschmack. S.-P. zwischen 157—199°. Südaustralien, Victoria und Neu-Südwales. — *E. Planchoniana F. v. M.* Frische Blätter lieferten nach Staiger 0,06 % ätherisches Oel von spec. Gew. von 0,915, der Geruch wird als citronellartig beschrieben. Bei Bisbane und im nördlichen Neu-Südwales. — *E. populifolia Hook.* Das aus dieser Gattung erhaltene Oel soll im Geruch dem Cajeputöl mehr als irgend eine andere Sorte ähneln. Neu-Südwales, Queensland und Nordaustralien. — *E. rostrata Schlecht.* S. S. 442. — *E. Staigeriana F. v. M.* Das Oel besitzt einen schönen verbenaartigen Geruch. Nach Staiger lieferten die getrockneten Blätter $2^3/_4$ bis 3 % ätherisches Oel von spec. Gew. 0,901. Queensland. — *E. uncinata Turcz.* Nach Baron v. Müller gaben 1000 lbs. Zweige mit ca. 500 lbs. Blättern 69 oz. ätherisches Oel. Geruch und sonstige Eigenschaften bleiben leider ohne Erwähnung. West- und Südaustralien, Victoria und Neu-Süd-

wales. — *E viminalis Labill.* Das Oel ist von heller, grünlich-gelber Farbe und von unangenehmem aber nicht durchdringendem Geruch. Spec. Gew. 0,921. S.-P. 159—182° (Wittstein u. Müller). Die Blätter eines in St. Kilda Melbourne gezogenen Baumes lieferten von 100 lbs. nur 1/2 oz. ätherisches Oel.

Fenchelöl. Vor einiger Zeit bereits berichtete Wallach über eine im Fenchelöl vorkommende Verbindung von der Zusammensetzung des Kamphers, $C_{10}H_{16}O$, welche er damals „Fenchol" nannte, nunmehr aber als Fenchon bezeichnet, um das ketonartige Verhalten des Körpers auch im Namen anzuzeigen. Bei der weiteren Untersuchung dieser Verbindung durch O. Wallach[1]) hat sich herausgestellt, dass keine andere bekannte Substanz hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens dem Kampher so ähnlich ist wie das Fenchon. Das aus den zwischen 190 und 195° siedenden Antheilen des Fenchelöles gewonnene Fenchon bildet, stark abgekühlt, grosse, harte Krystalle, die zwischen + 5 und 6° schmelzen. Es ist stark rechtsdrehend. Sehr concentrirte Salzsäure löst das Fenchon in der Kälte ziemlich reichlich. Beim Erwärmen der Lösung scheidet sich aber das gelöste Fenchon wieder aus. Am auffallendsten ist das Verhalten des Fenchons gegen concentrirte Salpetersäure. Mit rauchender Salpetersäure giebt es eine klare Mischung, aus der Wasser das Fenchon wieder abscheidet. Erst bei lange fortgesetztem Kochen wird es merklich angegriffen. Brom wirkt bei längerem Stehen, namentlich aber beim Erwärmen, substituirend auf das Fenchon ein. Auch Jod wirkt beim Erwärmen ähnlich auf Fenchon wie auf Kampher. Dasselbe gilt von Phosphorpentachlorid, Phosphorpentoxyd und Schwefelphosphor. Durch Kaliumpermanganat liess sich das Fenchon oxydiren, wobei als wichtigste Oxydationsproducte Dimethylmalonsäure, Essigsäure und Oxalsäure erhalten wurden. — Fenchylamin, $C_{10}H_{17}NH_2$. Lencarts hat vor einigen Jahren gefunden, dass Kampher sich durch Erhitzen mit Formamid oder mit Ammoniumformiat in eine Base $C_{10}H_{17}NH_2$ verwandeln lässt. So gelingt auch die Umsetzung von Fenchon mit Ammoniumformiat mit grosser Leichtigkeit. Das dabei erhaltene, atlasglänzende Blättchen bildende Formyl-Fenchylamin, $C_{10}H_{17}NHCOH$, wird beim anhaltenden Kochen mit Salzsäure in das salzsaure Salz des Fenchylamins übergeführt: $C_{10}H_{17}NHCOH + HCl + H_2O = C_{10}H_{17}NH_2.HCl + CH_2O_2$, und dieses dann durch überschüssiges Alkali zersetzt. Das Fenchylamin scheidet sich ölförmig ab, wird abgehoben und über Aetzkali getrocknet. Es bildet eine farblose, bei 195° siedende Flüssigkeit. Die Salze des Fenchylamins sind gut characterisirt. — Fenchylalkohol, $C_{10}H_{17}OH$, wird erhalten durch Reduction des Fenchons in alkoholischer Lösung mittels Natrium am Rückflusskühler. Der Fenchylalkohol bildet eine prachtvolle, bei 40 bis 41° schmelzende Krystallmasse. Er ist linksdrehend; es hat demnach beim Uebergange des Ketons in den Alkohol eine Umkehr der Drehungsrichtung stattgefunden.

1) Liebig's Annal. d. Chemie 1891, 129.

Durch Oxydationsmittel kann der Fenchylalkohol leicht in Fenchon zurückverwandelt werden. — Fenchylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, erhalten aus dem Alcohol durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid, ist flüssig, während das Bornylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, fest ist. — Fenchen, $C_{10}H_{16}$. Analog dem Bornylchlorid lässt sich auch das Fenchylchlorid durch Salzsäureentziehung — durch Erhitzen mit Anilin am Rückflusskühler — in einen Kohlenwasserstoff überführen. Das Fenchen ist optisch inactiv, hat bei 20° 0,864 spec. Gewicht. Der Geruch ist dem des Kamphens sehr ähnlich, dem es überhaupt durch seine physikalischen Eigenschaften sehr nahe steht.

Geranium-Oel. Die *Verfälschung des Geranium-Oeles mit fettem Oele* lässt sich leicht und sicher nachweisen, da Geranium-Oel zu den wenigen ätherischen Oelen gehört, die sich auch in verdünntem Alkohol klar auflösen. Versuche an einer grossen Reihe von Oelen lassen Schimmel & Co.[1]) folgende Anforderung stellen: „Geranium-Oel soll sich in 2—3 Raumtheilen 70 Vol. procentigen Alkohols bei einer Temperatur von 20° C. auflösen.“ Ist Fett in grösserer Menge zugegen, so erscheint die Mischung milchig, bei Gegenwart von wenig fettem Oel ist sie dagegen nur trübe und setzt nach einigem Stehen an den Wänden des Gefässes einen schmierigen Beschlag an. Die Probe ist so einfach und sicher, dass sie von Ankäufern und Händlern ohne Weiteres angewandt werden kann.

Ueber *Geraniol* ist Weiteres von F. W. Semmler[2]) veröffentlicht worden. Interessant ist besonders die Ueberführung des Geraniols in Citral durch Oxydation mit Chromsäuregemisch.

Goldruthenöl wird aus dem Kraut von Solidago odora, der in Nordamerika einheimischen „Sweet scent Golden Rod“ genannten Pflanze destillirt, welche ehemals officinell war. Das specifische Gewicht beträgt nach Schimmel & Co.[3]) 0,963. Das Oel ist von kräftig aromatischem aber nicht besonders angenehmem Geruch. In den Vereinigten Staaten wird es als Geschmacks- und Geruchscorrigens benutzt.

Das *Oel von Hedeoma pulegioides* Pers. enthält nach Kremers[4]) zwei Ketone, $C_{10}H_{18}O$, von denen das eine bei 168—171°, das andere bei 206—209° siedet. Das aus dem ersten durch Behandlung mit Hydroxylamin entstehende Oxim schmilzt bei 44°, das des zweiten bei 52°. Die näheren Beziehungen zu den Bestandtheilen, welche neuerdings Beckmann und Pleissner im Oele von Mentha Pulegium nachgewiesen haben, sind weiterer Untersuchung bedürftig.

Katzenminzenöl, aus den Blättern von Nepeta Cataria, einer in Nordamerika einheimischen Labiate, Catnep oder Catmint

1) Ber. v. Schimmel u. Co. April 1891, 21. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 3556 (s. auch Jahresber. 1890, 371) und 1891, 201. 3) Ber. v. Schimmel & Co. Oct. 1891, 40. 4) Pharm. Rundsch. Newyork 1891, 130.

genannt (franz. Cataire) destillirt, ist eigenthümlicherweise schwerer als Wasser. Das specifische Gewicht ermittelten Schimmel & Co.[1]) mit 1,041. Der Geruch ist nicht angenehm, minzen- und kampherartig. Praktisches Interesse bietet dieses Oel nicht.

Die *Früchte des Sternanisbaumes (Illicium anisatum)* unterzog F. Oswald[2]) einer eingehenden Untersuchung, deren Befunde nachstehend in Kürze verzeichnet sein mögen. Durch Ausziehen der gepulverten Schalen und Samen mittels Petroläther vom Sdp. 50° bestimmte Verf. die Gesammtmenge des fetten sowie ätherischen Oeles. Da das letztere mit Wasserdämpfen flüchtig, so wurde dasselbe auf genannte Weise entfernt und somit der Gehalt an fettem sowie ätherischem Oele ermittelt. Die Versuche ergaben im Gehäuse im Mittel 1,30 % fettes Oel, 5,65 % äther. Oel, 2,81 % Asche, im Samen 22,3 % fettes Oel, 2,7 % ätherisches Oel und 2,46 % Asche. Das fette Oel ist infolge seines Chlorophyllgehaltes lebhaft grün gefärbt und scheidet in der Kälte talgartige Massen ab, während das durch Rectificiren mit Wasserdämpfen gewonnene Oel eine blassgelbe Farbe besitzt und reichliche Mengen von Anethol enthält. Da beim Schütteln des naturellen Oeles mit Kalilauge und nachherigem Ansäuern ein Phenolgemisch resultirte, dessen Ausbeute eine sehr mangelhafte war, so benutzte Verfasser zu den folgenden Versuchen nach seinen Angaben von der Firma Schimmel & Co., Leipzig dargestelltes Material. Dasselbe bestand aus einem mit Krystallen durchsetzten flüssigen Producte und zwar sollten die Krystalle nach Ansicht der Herren Schimmel & Co. aus Anissäure bestehen. Zur Bestätigung hierfür trennte Verfasser den festen Antheil durch Absaugen von dem flüssigen und erhielt so schliesslich Nadeln, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 185° schmolzen und durch die Analyse sowie auch durch Ueberführung in ein Calciumsalz als Anissäure erkannt wurden. Da aus einem wässrigen Auszuge von Sternanis genannte Säure nicht isolirt werden konnte, so ist wohl die Annahme berechtigt, dass dieselbe in den Früchten sich nicht fertig gebildet vorfindet, sondern vielmehr während der Destillation durch Oxydation des Anethols entstanden ist. Da Fractionsversuche eine Trennung des Phenolgemisches nicht zuliessen, der flüssige Theil aber überdies noch beträchtliche Mengen von Anissäure einschloss, so wurde zur weiteren Verarbeitung des Gemisches zunächst mit Kaliumcarbonat unter gleichzeitiger Erwärmung auf dem Wasserbade und häufigem Umschütteln die beigemengte Säure beseitigt. Ein Theil des auf diese Weise gereinigten Rohphenols wurde nunmehr bei strenger Winterkälte der Destillation mit Wasserdämpfen im Beindorfschen Apparate unterworfen. Bereits nach 24 Stunden schied das Destillat Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 64° schmolzen und deren Zusammensetzung sowie Reactionen

1) Ber. v. Schimmel & Co. Oct. 1891, 40. 2) Arch. Pharm. 1891, 229, 84.

für den von Hantsch synthetisch dargestellten Monäthyläther des Hydrochinons sprechen. Da auch die Ueberführung dieses Productes in Hydrochinon den Angaben von Hantsch gemäss verlief, so liegt kein Grund vor, an der Identität dieser beiden Körper zu zweifeln, ebenso wie Verfasser andrerseits wohl zu der Annahme berechtigt ist, dass dieser Aether im Oel von Illicium anisatum fertig gebildet vorkomme. Um nun über die übrigen Bestandtheile des Rohphenols noch einigen Aufschluss zu erlangen, oxydirte Oswald den Rest des im Beindorfschen Apparate verbliebenen Rohphenols in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat. Die alkalische, von MnO_2 getrennte Lösung ergab beim Ausäthern eine geringe Menge Substanz, in welcher Verfasser Piperonal vermuthet und zwar sich dasselbe entstanden denkt neben anderen Substanzen aus irgend einer complicirten aromatischen Verbindung des Phenolgemisches bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat. Wurde nunmehr die bereits ausgeätherte alkalische Lösung nach dem Einengen mit starker Salzsäure angesäuert und hierauf mit Wasserdampf destillirt, so war im Destillat schon durch den Geruch eine Fettsäure bemerkbar, die Verfasser durch Ueberführung in ihr Silbersalz als Capronsäure erkannte und die er sich gleichfalls entstanden denkt durch Oxydation einer complicirten aromatischen, an Seitenketten reichen Verbindung des Phenolgemisches. Aus der salzsauren, von der Fettsäure befreiten Lösung wurde schliesslich nach nochmaligem Einengen der Lösung und nachherigem Ausäthern die Anwesenheit von Veratrumsäure (Schmp. 179,5°) dargethan. Aus welchen Bestandtheilen des Phenolgemisches dieselbe bei der Oxydation entstanden war, ist nicht zu übersehen, ebenso wie andrerseits aus den anderen, bei der Oxydation gewonnenen Producten (Piperonal und Capronsäure) vorläufig ein sicherer Schluss auf gewisse Bestandtheile des Phenolgemisches nicht möglich ist. Der Umstand, dass ein mit Sternanisöl bereiteter Branntwein einen anderen Geschmack zeigt als solcher, der mit reinem Anethol oder gewöhnlichem Anisöl hergestellt ist, sowie die Vermuthung, dass jener abweichende Geschmack durch Safrol bedingt sein könne, veranlassten den Verfasser, das vom Phenol getrennte Oel auf einen etwaigen Gehalt an Safrol zu prüfen. Zu diesem Zwecke wurde das Oel zunächst fractionirt destillirt und nachfolgende Fractionen getrennt aufgefangen 1.) 224—229°, 2.) 230—233°, 3.) 233—240°, 4.) 240—250°, 5.) 250—270°. Für die weiteren Versuche diente die Fraction 224—229°, welche die Hauptmenge des ätherischen Oeles enthielt. Da jedoch aus diesem Antheil das Safrol direkt nicht isolirt werden konnte, so wurde der Versuch gemacht, etwa vorhandenes Safrol durch Oxydation in Piperonylsäure resp. Piperonal überzuführen. Von drei verschiedenen, in dieser Hinsicht angestellten Versuchen lieferte denn auch einer eine geringe Menge des bei 35° schmelzenden Piperonals. Um nun einen weiteren Beleg für das Vorhandensein des Safrols zu erbringen, versuchte Verfasser die Trennung des Safrols

von dem Anethol mittelst Jodjodkali zu bewerkstelligen. (Anethol müsste hierbei Anisoin geben, während Safrol unverändert bleibt.) Anisoin wurde denn auch reichlich gebildet, während der vom Anisoin befreite Theil bei der Oxydation zwar Piperonal, nicht aber Piperonylsäure ergab, so dass hiermit die Gegenwart des Safrols nur als wahrscheinlich, nicht aber als bestimmt nachgewiesen angesehen werden dürfte.

Zur Prüfung der Bestandtheile des fetten Oeles, welches durch Ausziehen der Früchte mittels Benzin gewonnen war, wurde das Oel mit Natronlauge verseift. Ein Theil dieser Seife wurde mit salpetersaurem und kohlensaurem Kalium geschmolzen, hierauf die entstandene Schmelze in Wasser aufgenommen, mit Salpetersäure angesäuert und schliesslich mit molybdänsaurem Ammon versetzt. Da der hierbei erhaltene Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon auf das Vorhandensein von Lecithin schliessen liess, der wesentliche Bestandtheil des Lecithins, das Cholin jedoch nicht isolirt werden konnte, so dürfte nach Ansicht des Verfassers das Eintreten der vorgenannten Reaction wohl auf die Anwesenheit von Nucleïn zurückzuführen sein.

Durch Fällen eines weiteren Theiles der in Wasser gelösten Seife mit Bleiacetat gelang es Oswald ein Bleisalz zu isoliren, von dem ein in Aether löslicher Theil auf das Vorhandensein von Trioleïnsäureglycerylester deutete. Die in Aether unlösliche Menge des Bleisalzes wurde nun weiter mit kochendem Alkohol von 70—80 % ausgezogen und gelang es dem Verfasser in dieser alkoholischen Lösung das Cholesterin nachzuweisen. Aus dem Extracte, welches Oswald durch Kochen der von ätherischen Oele befreiten Früchte mit Wasser erhielt, wurden die Pectin- und Eiweissstoffe zunächst abgeschieden, hierauf das fette Oel entfernt und schliesslich durch Ausäthern ein krystallinischer Körper erhalten, der in Wasser gelöst und mit Bleiacetat in ein Bleisalz übergeführt wurde. Durch Zerlegen dieses Salzes mit Schwefelwasserstoff, Filtriren des entstandenen Schwefelbleies, Verjagen des Schwefelwasserstoffs und nachheriges Ausäthern ergab sich eine bei 199° schmelzende Säure, die sowohl durch die Analyse als auch durch ihre sonstigen Eigenschaften als Protocatechusäure erkannt wurde. Da Eijkman neben dieser Säure in Illicium religiosum eine dieser Pflanze eigenthümliche Säure, der Shikiminsäure aufgefunden, so lag der Gedanke nahe, dass dieselbe sich auch in der so nahe verwandten Pflanze, Illicium anisatum vorfinden würde. Diese Vermuthung fand denn Oswald auch bestätigt und zwar schlug er zur Isolirung der genannten Säure nachfolgenden Weg ein. Der durch Ausfällen mit Alkohol aus dem wässrigen Extracte sich ergebende Antheil wurde nach dem Lösen in Wasser mit Bleiacetat so lange versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand, und hierauf aus dem Filtrat nach dem Neutralisiren mit Ammoniak mit Bleiessig das shikiminsaure Blei gefällt. Durch Zerlegen dieses Salzes mittelst Schwefelwasserstoff, Ueberführung in das Baryumsalz und eine nochmalige

Reinigung von den dem Salze anhaftenden färbenden Bestandtheilen ergab sich schliesslich nach Zersetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure die freie Säure als ein weisses, krystallinisches, bei 183—184° schmelzendes Pulver, dessen Analyse zu der Formel $C_7H_{10}O_5$ führte. Von den Salzen stellte Verfasser das Calciumsalz $(C_7H_9O_5)_2Ca + 6H_2O$, das Strontiumsalz $(C_7H_9O_5)_2Sr + 2H_2O$ sowie das Baryumsalz dar. Ein Versuch die Shikiminsäure in die um H_2O sich unterscheidende Chinasäure $C_7H_{12}O_6$ durch Erhitzen mit Wasser zu verwandeln, erwies sich ebenso erfolglos wie die Oxydation der Shikiminsäure zu Chinon, welches Product nach Stenhouse bei der Oxydation der Chinasäure sich bilden soll. Wurde Shikiminsäure mit Jodwasserstoff im statu nascendi behandelt, so entstand genau wie bei der Chinasäure als Endproduct dieser Reaction Benzoësäure, ein Beweis dafür, dass, wie Eykman schon richtig betont, die Shikiminsäure dem Gebiete der aromatischen Verbindungen angehöre, welche Thatsache durch das von Oswald bei der trocknen Destillation von shikiminsaurem Calcium erhaltene Benzophenol eine weitere Bestätigung findet. Die von Husemann und Hilger ausgesprochene Behauptung, dass Illicium anisatum reich an Zucker sei, widerlegt der Verfasser durch eine Anzahl diesbezüglicher Versuche, ebenso vermochte er eine stickstoffhaltige Base, wie sie Eykman aus den Früchten von Illicium religiosum isolirte und als giftig wirkenden Bestandtheil derselben erkannte, nicht in Illicium anisatum nachzuweisen.

Kampher-Oel. Das *leichte Kampher-Oel* — spec. Gew. 0,920 — wird neuerdings zur Herstellung eines *„Terpenthinöl-Ersatzes“* benutzt. Das Verfahren ist durch ein deutsches Reichspatent geschützt. Es besteht darin, dass 2 Gewichtstheile Petroleum des Handels einfach mit 1 Theil leichtem Kampher-Oel gemischt werden. Es entsteht eine leicht milchig getrübte Flüssigkeit, welche filtrirt werden muss. Auf dem Filter bleibt eine geringe Menge eines wachsartigen Stoffes (Vaselin) zurück. Das Erzeugnis soll verschiedene Vorzüge vor dem Terpenthin-Oel haben. Schimmel & Co.[1]) können über die Brauchbarkeit dieses Terpenthinöl-Ersatzes ein Urtheil nicht abgeben. — Das schwere Kampher-Oel — spec. Gew. 0,970 — wird wegen seiner Billigkeit besonders zum Parfümiren von Schmierseifen empfohlen.

Kuro-moji-Oel ist das ätherische Oel der Lindera sericea, einer in Japan weit verbreiteten Laurinee, dessen Verbrauch seit der vor einigen Jahren erfolgten Einführung in Europa sich von Jahr zu Jahr steigert. Das aus den Blättern des Strauches gewonnene Oel ist nach W. Kwasnik[2]) dunkelgelb, von feinem, kräftig aromatischem Geruch und 0,901 spec. Gewicht bei 18°. Durch fractionirte Destillation und durch Behandlung mit Natriumamalgam wurden zwei Terpene isolirt, von denen das eine

1) Ber. v. Schimmel & Co. April 1891, 7. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 81.

als Rechtslimonen erkannt wurde. Das andere ist optisch inactiv und wurde als Dipenten festgestellt. — Ausserdem wurden noch zwei sauerstoffhaltige Bestandtheile nachgewiesen, das optisch inactive Terpineol, $C_{10}H_{18}O$, eine angenehm nach Fliederblüthen riechende und bei 218° siedende Flüssigkeit, welches bisher nur im Oel der Cardamomensamen und im Kessoöl, einer japanischen Valeriana, nachgewiesen wurde, und ein linksdrehendes Carvol. Letzteres, von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$, siedet bei 250° und unterscheidet sich von dem rechts polarisirenden Carvol des Kümmelöles nur durch seine entgegengesetzte optische Activität.

Linalool bildet nach F. W. Semmler[1]) den Hauptbestandtheil des Linaloe-Oeles. Linalool, dem die Formel $C_{10}H_{18}O$ zukommt, siedet zwischen 190° und 195° und lenkt das polarisirte Licht bei einer Röhrenlänge von 100 Millimeter um 3° 10′ nach links ab. Sein spec. Gew. beträgt 0,8821 bei 20°.

In einem Aufsatze, betitelt *„Ueber die Terpene der Massoyrinde"* führt O. Wallach[2]) zunächst die verschiedenen Gründe an, welche ihn bewogen haben, an der Existenz des von R. Woy aus der genannten Rinde isolirten Terpens, des sog. Massoyen zu zweifeln. O. Wallach fand nämlich bei der Untersuchung der terpenhaltigen Fraction des Massoyrindenöles, dass dasselbe 1) eine reichliche Menge von Pinen sowie 2) von Limonen und vielleicht auch Dipenten enthält, und vermuthet nun, dass Woy ein Gemenge unter den Händen gehabt, das, vielleicht neben anderen Körpern, jedenfalls Pinen und Limonen enthielt. Für die Anwesenheit von Pinen in dem von Woy erhaltenen, bei 172—173° siedenden Terpene spricht schon das hohe specifische Gewicht (0,8581 bei 18°). Der weiteren Annahme von seiten Woy's, dass die kleine Menge des bei 160—165° siedenden Pinens bei der Destillation des Rohöles im Vacuum zum grössten Theile abgedunstet sei, widerspricht die Beobachtung Wallach's, wonach bei genügend sorgfältiger Destillation sich ein verhältnissmässig reichlicher Antheil von Pinen isoliren liess; ob das bei 175° siedende, von Wallach für Limonen angesprochene Terpen gleichfalls abgedunstet, darüber spricht sich Woy nicht aus, während er andrerseits Wallach vorwirft, den bei 172° siedenden Theil des Massoyöles übersehen zu haben. Gegen diesen Vorwurf verwahrt sich nun Verfasser, indem er sagt, dass es bei einem Gemenge von Pinen und bei 175° siedenden Terpenen sehr leicht gelinge, Fractionen von scheinbar constantem Siedepuncte bei 170°, 171°, 172° etc. abzuscheiden, dass jedoch derartige Producte nur in der Hand eines Unerfahrenen für einen constant siedenden Körper gehalten werden könnten, während genügend sorgfältige Destillation unter Anwendung geeigneter Dephlegmatoren erkennen lasse, ob ein Gemenge vorliege oder nicht. Da nach Wallach in dem Terpengemenge jedenfalls Pinen und das bei 175° siedende Terpen

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 207. 2) Archiv der Pharm. 1891, 229, 116.

zugegen, so glaubt sich Verfasser, bei Annahme einer weiteren bei 172° siedenden Verbindung, berechtigt, an einer Reinigung des letztgenannten vermeintlichen Bestandtheiles zu zweifeln und zwar in Anbetracht der Schwierigkeit, das Pinen aus Gemengen völlig zu entfernen. Ferner wehrt sich Wallach gegen einen weiteren von Woy gemachten Vorwurf, nämlich, dass er bei Darstellung eines Bromides nicht wie Woy in ätherischer, sondern in Eisessiglösung gearbeitet habe, welche Lösung nach Woy's Ansicht eine Inversion des Massoyen in Dipenten zur Folge haben könnte, indem er anführt, dass es ihm nur daran gelegen habe zu beweisen, dass das Massoyen ein Gemenge bekannter Terpene sei, und dass er ferner unter Bedingungen gearbeitet, die als zuverlässig erkannt und nicht unter solchen, von denen nicht ein Gleiches zu erwarten gewesen sei; dass aber eine Inversion durch die eiskalte essigsaure Lösung hervorgerufen sein könnte, das wäre gewiss eine neue bemerkenswerthe Eigenschaft des Massoyen's, welche ihn wohl zu einigem Zweifel berechtige. Den Verschiedenheiten aber der Schmelzpuncte der Nitrosochloride glaubt Wallach keinen besonderen Werth beilegen zu müssen, da solche Verbindungen beim Schmelzen meist Zersetzung erleiden und schon durch sehr geringe Verunreinigungen der Zersetzungspunct beeinflusst wird. Verfasser meint daher nach Darlegung dieser verschiedenen Zweifel an seiner bereits früher schon ausgesprochenen Ansicht so lange festhalten zu müssen, bis ein strenger Beweis für Woy's Angaben geliefert ist.

Melissenöl, deutsches. Durch Schütteln des Melissenöles mit Natriumbisulfit konnte F. W. Semmler[1]) eine krystallinische Verbindung abscheiden, welche beim Destilliren mit Sodalösung ein Oel liefert, das getrocknet bei 204 bis 209° siedet, bei 15° das spec. Gew. 0,8681 besitzt und nach der Formel $C_{10}H_{18}O$ zusammengesetzt ist. Mit Silberoxyd und Wasser oxydirt, entsteht daraus eine Säure $C_{10}H_{18}O_2$, deren Silbersalz analysirt wurde. Die Säure selbst ist eine ölige, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, in Aether leicht löslich. Verf. hält das von Schimmel & Co. aus Citronellaöl dargestellte Citronellon für identisch mit seinem aus Melissenöl dargestellten Präparat.

Muskatnuss- und *Macisöl.* Wie bereits früher (s. Jahresber. 1890, 375) mitgetheilt wurde, lässt sich aus den hochsiedenden Antheilen des Muskatnuss- und Macisöls durch Behandlung mit metallischem Natrium ein indifferenter Körper, das Myristicin $C_{12}H_{14}O_3$ isoliren. — Durch Oxydation dieses Myristicins mit Kaliumpermanganat gelangt F. W. Semmler[2]) zum Myristicinaldehyd $C_9H_8O_4$, welcher in weissen, bei 130° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die Untersuchung nach Zeisel ergiebt das Vorhandensein einer Oxymethylgruppe, also die Formel: $C_7H_4O_2 . OCH_3 . CHO$. Durch weitere Oxydation gelangt man zur einbasi-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 201. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 3818.

schen Myristicinsäure $C_9H_8O_5$. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in prachtvollen, centimeterlangen, gelblichweissen Nadeln. Erhitzt man dieselbe im geschlossenen Rohre mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure, so entsteht Gallussäure. Myristicin, Myristicinaldehyd und Myristicinsäure leiten sich von der Gallussäure ab.

Myrthenöl. Aus grünen Blättern und Zweigen von Myrthus communis erhielt P. Bartolotti [1]) 0,56 % smaragdgrünes, rein riechendes Oel. Der erste Theil der Destillation war neutral, der letzte sauer und wurde mit Baryumcarbonat neutralisirt. Bei nochmaliger Destillation zerlegte sich der neutral gemachte Antheil in 4 farblose Fractionen, siedend zwischen 152 bis 160°, 160 bis 162°, 162 bis 165° und 165 bis 180°. Die niederst siedende hatte einen ausgesprochenen Myrthengeruch, die 3 höher siedenden rochen nach Minze, und zwar um so stärker, je höher sie siedeten. Der erste Theil des ursprünglichen Destillates hatte nach Reinigung durch Redestillation ein spec. Gewicht von 0,881, und schied die leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit selbst bei —10° keinen festen Körper ab. Die Hauptbestandtheile des Myrthenöles bilden ein zu den eigentlichen Terpenen gehöriger, bei 154 bis 155° siedender Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, ferner die bei 175 bis 176° siedende, nach Pfefferminz riechende, mit dem Kampher isomere Verbindung $C_{10}H_{16}O$. Die saure Reaction des ursprünglichen zweiten Theils des Destillates ist durch Essigsäuregehalt bedingt.

Carvacroljodid ist ein von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. [2]) in Elberfeld dargestelltes neues Arzneimittel, welches, ähnlich wie das Aristol, Dijodphenoljodid, Dijodresorcinjodid, Jodsalicylsäurejodid, in der Pharmacie Verwendung finden soll. Es wird dargestellt, indem man eine verdünnte Lösung von 1,5 kg Carvacrol in 1,6 kg Natron mit 10,16 kg Jod und 10,16 kg Jodkalium versetzt und alkalisch macht, wobei ein gelbbrauner Niederschlag ausfällt, der durch Waschen mit Wasser gereinigt wird. Es ist ein gelbbraunes, in Wasser unlösliches, in Alkohol schwer lösliches, dagegen in Aether, Ligroin, Chloroform und Olivenöl leicht lösliches Pulver. Es ist gegen Licht beständig; im Capillarröhrchen wird es bei 50° weich und schmilzt bis gegen 90° zu einer braunen Flüssigkeit.

Nelkenöl. Ueber *Prüfung und Werthbestimmung von Nelkenöl;* von H. Thoms [3]). Die Menge des Eugenols im Nelkenöl ist ausschlaggebend für den Werth des letzteren. Die für das Eugenol bekannten Gewinnungsmethoden sind für eine Werthbestimmung nicht geeignet, da verhältnissmässig grosse Mengen Nelkenöl hierzu nöthig, und die Reinabscheidung des Eugenols zeitraubend und umständlich ist. Leicht lässt sich das Eugenol

1) Gaz. chim. ital. 21, 276 durch Apoth.-Ztg. 1891, 408. 2) Durch Apoth.-Ztg. 1891, 62. 3) Verhandl. der Ges. deutscher Naturf. u. Aerzte 1891, II, 184.

aus dem Nelkenöl quantitativ abscheiden in Form seines Benzoësäureesters, des Benzoyleugenols. Die Darstellung des Benzoyleugenols aus dem Eugenol vollzieht sich sehr leicht, indem man Eugenol mit Kali- oder Natronlauge mischt, um den Hydroxylwasserstoff des ersteren durch Alkalimetall zu substituiren, und sodann die äquivalente Menge Benzoylchlorid hinzufügt. Es findet beim Umschütteln der Reactionsmasse starke Erwärmung statt, welche genügt, um die Bildung des Benzoyleugenols rasch zu Ende zu führen. Beim Erkalten erstarrt das abgeschiedene Oel krystallinisch und lässt sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen Krystallen erhalten. Diese Abscheidung des Benzoyleugenols lässt sich auch aus dem Nelkenöl direct ermöglichen. Man verfährt zur Ueberführung des Eugenols in Benzoyleugenol folgendermaassen: In einem ca. 150 cc fassenden tarirten Becherglas werden 5 g Eugenol mit 20 g Natronlauge (15 % NaOH enthaltend) übergossen und 6 g Benzoylchlorid hinzugefügt. Man schüttelt kräftig um, wobei eine starke Erwärmung stattfindet, bis das Reactionsgemisch gleichmässig vertheilt ist. Die Esterbildung vollzieht sich nach wenigen Minuten. Nach dem Erkalten fügt man 50 cc Wasser hinzu, erwärmt, bis der krystallinisch erstarrte Ester wieder ölförmig geworden ist, und lässt abermals erkalten. Man filtrirt nun die überstehende klare Flüssigkeit ab, übergiesst den im Becherglase zurückgehaltenen Krystallkuchen von Neuem mit 50 cc Wasser, erwärmt bis zum Schmelzen des Esters wiederum auf dem Wasserbade, filtrirt nach dem Erkalten und wiederholt das Auswaschen in gleicher Weise nochmals mit 50 cc Wasser. Das überschüssige Natron sowie das Natriumsalz sind dann entfernt. Die etwa auf das Filter gelangten Krystallblättchen bringt man in das Becherglas zurück, trocknet den Ester bei 101°, bei welcher Temperatur er eine Zersetzung nicht erleidet, und bestimmt das Gewicht. Nach der Theorie müssen aus 5 g Eugenol 8,171 g Benzoyleugenol erhalten werden, Verf. erhielt 8,11 g = 99,25 %. Verwendet man an Stelle von Eugenol Nelkenöl, so hat man noch mit einem Factor zu rechnen, nämlich mit dem im Nelkenöl gleichfalls vorhandenen Sesquiterpen. Dieses würde bei obiger Methode dem Krystallkuchen beigemengt bleiben, das Gewicht desselben vermehren und daher unzutreffende Resultate geben. Man hat daher nöthig, den Krystallkuchen vom anhängenden Sesquiterpen zu befreien, welches sich gut bewerkstelligen lässt, wenn man auf folgende Weise verfährt: Man bringt den Krystallkuchen mit einer bestimmten Menge Alkohol von bekannter Stärke in Lösung, lässt auskrystallisiren und filtrirt bei einer bestimmten Temperatur ab. Den Filterrückstand trocknet man bei 101° und zählt dem Gewicht desselben die vom Alkohol bei einer bestimmten Temperatur in Lösung gehaltene Menge Benzoyleugenol hinzu. Das Sesquiterpen wird vom Alkohol leicht gelöst und somit von Benzoyleugenol gut getrennt. Zur Ausführung in diesem Sinne wird das nach oben beschriebener Methode aus Nelkenöl erhaltene, mehr-

mals ausgewaschene, noch feuchte Benzoyleugenol im Becherglas sogleich mit 25 cc Alkohol von 90 Gewichtsprocent übergossen, auf dem Wasserbade unter Umschwenken erwärmt, bis Lösung erfolgt ist, und das Umschwenken des vom Wasserbade entfernten Becherglases so lange fortgesetzt, bis das Benzoyleugenol in kleinkrystallinischer Form auskrystallisirt ist. Das ist nach wenigen Minuten der Fall. Man kühlt sodann auf eine Temperatur von 17° ab, bringt den krystallinischen Niederschlag auf ein Filter von 9 cc Durchmesser und lässt das Filtrat in einen graduirten Cylinder einlaufen. Es werden bis gegen 20 cc desselben mit dem Filtrate angefüllt werden; man drängt die auf dem Filter noch im Krystallbrei vorhandene alkoholische Lösung mit so viel Alkohol von 90 Gewichtsprocent nach, dass das Filtrat im Ganzen 25 cc beträgt, bringt das noch feuchte Filter mit dem Niederschlag in ein Wägegläschen (letzteres war vorher mit dem Filter bei 101° ausgetrocknet und gewogen) und trocknet bei 101° bis zum constanten Gewicht. Von 25 cc 90 %igen Alkohols werden bei 17° = 0,55 g reines Benzoyleugenol gelöst, welche Menge dem Befunde hinzugezählt werden muss. Bezeichnet a die gefundene Menge Benzoësäureester, b die angewandte Menge Nelkenöl (gegen 5 g), und filtrirt man 25 cc alkoholischer Lösung unter den oben erläuterten Bedingungen ab, so findet man den Procentgehalt des Nelkenöls an Eugenol nach der Formel $\frac{4100(a+0,55)}{67.b}$.
Diese Formel resultirt aus den beiden Gleichungen 268 : 164 = (a + 0,55) : Gefundene Menge Eugenol.

$$\text{Eugenol} = \frac{164.(a+0,55)}{268}$$

$$\text{Daher } b : \frac{164.(a+0,55)}{268} = 100 : x$$

$$x = \frac{164(a+0,55).100}{268.b} = \frac{4100(a+0,55)}{67.b}$$

Nach dieser Methode hat der Verfasser eine Anzahl Nelkenölsorten des Handels untersucht und 76,8—90,64 % Eugenol gefunden. Der Procentgehalt eines Nelkenöles an Eugenol hält im Allgemeinen mit der Erhöhung des specifischen Gewichtes gleichen Schritt. Auffällig ist jedoch der hohe Eugenolgehalt des aus Stielen destillirten Nelkenöles, trotzdem das specifische Gewicht desselben ein niedriges ist. Man hat sich daran gewöhnt, und auch die für Nelkenstielöl verlangten Preise tragen dem Rechnung, letzteres als ein minderwerthiges Product zu bezeichnen. Die vom Verf. mitgetheilten Untersuchungsergebnisse können diese Annahme jedoch nicht bestätigen. In allen den Fällen, in welchen ein hoher Eugenolgehalt in einem Nelkenöl gewünscht wird, kann ein aus Stielen destillirtes Oel sehr wohl Verwendung finden. Wahrscheinlich enthält das Nelkenöl ausser Eugenol und dem bereits mehrfach erwähnten Sesquiterpen noch einen dritten

Körper, denn anders könnte man sich die Schwankungen zwischen specifischem Gewicht und Eugenolgehalt nicht erklären. Thoms befürwortet die Festsetzung eines Minimalgehaltes an Eugenol für das Nelkenöl des Arzneibuches, da die gegenwärtig vom Arzneibuch für das Deutsche Reich gestellte Forderung, Nelkenöl solle mindestens ein specifisches Gewicht von 1,06 besitzen, für die Werthbestimmung eine nur untergeordnete Bedeutung besitzt.

Benzoyl- und Cinnamyleugenol. Neuerdings ist das Nelkenöl gegen tuberkulöse Erkrankungen angewendet worden; da nun der Hauptbestandtheil des Nelkenöles das Eugenol ist und dieses hinsichtlich seiner Constitution in naher Beziehung zum Guajakol steht, das ja bekanntlich antituberkulöse Eigenschaften besitzt, so ist wohl anzunehmen, dass die mit Nelkenöl erzielten Heilerfolge vorwiegend dem Eugenol zugeschrieben werden müssen. Die Firma J. D. Riedel in Berlin hat nun ein Verfahren zum Patent angemeldet, nach welchem aus dem Nelkenöl direct Ester des Eugenols — analog dem Benzosol und Styrakol — gewonnen werden können. Der Benzoesäureester des Eugenols, das Benzoyleugenol, krystallirt nach Mittheilungen von H. Thoms [1]) in farb- und geruchlosen Nadeln von schwach bitterem Geschmack und neutraler Reaction; der Schmelzpunct des Körpers liegt bei 70,5° C. In Wasser ist er kaum, leicht in heissem Weingeist, Chloroform, Aether und Aceton löslich. Mit H_2SO_4 giebt der Körper eine purpurrothe Färbung, wodurch er sich vom Benzosol unterscheidet; durch warme weingeistige Kalilauge wird er leicht verseift, und nach dem Verjagen des Weingeistes und Uebersättigen mit Salzsäure tritt der characteristische Eugenolgeruch auf. Der Zimtsäureester des Eugenols, das Cinnamyleugenol, hat dieselben Eigenschaften wie das Benzoyleugenol, von welchem es sich nur durch den Schmelzpunct unterscheidet, dieser beim Cinnamyleugenol bei 90 bis 91° C. Zur Unterscheidung beider Körper dient entweder die Schmelzpunctbestimmung oder die Identificirung der darin enthaltenen Säuren, nachdem sie in Freiheit gesetzt sind.

H. Thoms [2]) hat weiterhin auch den *Phtalsäureester* dargestellt, welcher beim Behandeln von Eugenolkalium mit Phtalylchlorid und Umkrystallisiren aus Alkohol in kleinen farblosen, bei 100 bis 101° schmelzenden Krystallnadeln erhalten wird. — Um den Benzoësäureester des Guajakols und Eugenols darzustellen, ging Thoms von der p-Nitrobenzoësäure aus, welche mit Phosphorpentachlorid in p-Nitrobenzoylchlorid übergeführt und durch weitere Einwirkung von Guajakol- und Eugenolkalium in p-Nitrobenzoylguajakol vom Schmelzpunkt 101—102° und p-Nitrobenzoyleugenol vom Schmelzpunct 80,5° umgewandelt wurde. Durch Reductionsmittel werden diese Nitroverbindungen in die entsprechenden Amidokörper übergeführt und letztere

1) Pharm. Centralh. 1891, 365. 2) Verhandl. der Ges. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1891. II. 186.

lassen sich entweder mit Salzsäure binden oder beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid in Acetylderivate umwandeln.

Die Umwandlung von *Eugenol* in ein Isomeres durch Behandlung mit alkoholischem Kali wollte G. Ciamician und P. Silber[1]) nicht gelingen, dagegen wurde in der Weise leicht das Methyleugenol, erhalten durch Methylirung des Eugenols in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl und Kaliumhydrat, in Isomethyleugenol übergeführt. Das Isomethyleugenol, $C_{11}H_{14}O_2$, ist eine fast geruchlose, bei 263° siedende Flüssigkeit. Bei der Oxydation mit Kaliumchromat und Schwefelsäure liefert das Isomethyleugenol Methylvanillin und Veratrumsäure. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert Veratrumsäure und eine noch näher zu untersuchende Ketonsäure der Formel $C_{10}H_{10}O_5$, welche bei 137° schmilzt. Bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol wird das Isomethyleugenol in ein Dihydroderivat verwandelt. Das so erhaltene Hydromethyleugenol, $C_{11}H_{16}O_2$, ist ein farbloses, bei 246° siedendes Oel.

Orangenblüthenöl. Um unzweifelhaft echtes Neroliöl zur Untersuchung zu haben, bezogen Schimmel & Co.[2]) ein grösseres Quantum Blüthen der bitteren Orange, in Salz conservirt. 560 kg frischer Blüthen lieferten 460 g Oel, welches sich in mehrfacher Hinsicht von den besten Destillaten des Handels verschieden zeigt. Es hat ein spec. Gewicht 0,887 und ist optisch inactiv. Schon bei 10° findet reichliche Ausscheidung eines festen Körpers in feinen, glänzenden Blättchen statt. Bei 0° erstarrt das Oel zu einer festen Masse von butterartiger Consistenz. Das Stearopten des Neroliöles scheint wie dasjenige des Rosenöles ein paraffinartiger Körper zu sein; es lässt sich durch Zusatz von 90 %igen Weingeist in welchem es schwer löslich ist, von dem flüssigen Theile des Oeles trennen. — Die spec. Gewichte von 11 aus den verschiedensten besten Quellen bezogenen Neroliölen des Handels schwankten zwischen 0,875 und 0,889 bei 15°. Von 9 Oelen war eins optisch inactiv, während die übrigen nach rechts drehten. Nur ein einziges dieser Oele erstarrte bei 0°, die übrigen blieben flüssig und zeigten auch bei Zusatz von 90 %igem Weingeist keine Ausscheidung von Stearopten. — Es sollen weitere Untersuchungen angestellt werden.

Opopanax-Oel. E. M. Holmes[3]) stellte fest, dass die botanische Abkunft des ächten Opopanax-Harzes noch unbekannt, und dass dasselbe fast ganz aus dem Handel verschwunden ist. Das jetzt im Handel befindliche Opopanax, aus welchem das ätherische Oel destillirt wird, ist das Harz von *Balsamodendron Kafal.* In den Sammlungen chinesischer Drogen findet sich das Harz gewöhnlich unter der Bezeichnung „Myrrhe". Möglicherweise ist es die Myrrhe der heiligen Schrift.

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 1164. 2) Ber. v. Schimmel & Co. Oct. 1891, 26. 3) durch Ber. v. Schimmel & Co. April 1891, 35.

Petersilienöl. *Apiolin* ist ein von Chapoteaut[1]) aus den Petersiliensamen dargestellter neuer Körper. Die zerstossenen Samen werden mit einem geeigneten Lösungsmittel ausgezogen und dieser Auszug der Destillation unterworfen; es resultirt eine butterartige, Fettsäure, neutrale Fettkörper u. s. w. enthaltende Masse. Durch successive Behandlung mit Alkohol werden diese verschiedenen Producte von einander getrennt, die alkoholische Lösung eingedampft und der Rückstand mit reinem Aetzalkali behandelt. Durch nachfolgende Destillation erhält man eine sirupähnliche, mahagonirothe Flüssigkeit von starkem Petersilien-Geruch. Spec. Gew. 1,115. Es scheint sich hier also um einen neuen, sowohl von Apiol wie von Oleum Petroselini verschiedenen Körper zu handeln. Derselbe unterscheidet sich vom Apiol dadurch, dass letzteres fest ist und eine gelbe bezw. grünliche Farbe aufweist. Das Apiolin soll sich bei genito-spinaler Atonie, bei Dysmenorrhoe und Amenorrhoe bewährt haben. Dosis 0,2 g 2—4 mal täglich in Gelatinekapseln.

Eine Probe des *ätherischen Oeles von Peucedanum grande* erhielten Schimmel & Co.[2]) von C. J. Warden. Es besitzt einen ausserordentlich kräftigen, gewürzhaften, an Daucus-Oel erinnernden Geruch. In der Pharmacographie von Dymock, Warden und Hooper finden sich folgende Angaben über das Oel: Spec. Gew. 0,9008 bei 15° C., siedet zwischen 185 und 228° und dreht das polarisirte Licht um 36° nach rechts.

Pfefferminzöl. Zur Frage über die *Bestimmung der Qualität im Handel befindlicher Sorten Pfefferminzöles* lieferte H. Andres[3]) folgenden Beitrag. Zur Bestimmung des Handelswerthes von Pfefferminzöl hat Verfasser die Ermittelung der Hübl'schen Jodzahl herangezogen. Es wurde die Jodmenge bestimmt, die nach 2-, 4-, 8-, 12- oder 24stündigem Stehen gebunden war, wobei sich ergab, dass nach 24stündigem Stehen eine Veränderung der Jodzahl nicht mehr wahrzunehmen war. Andres zieht aus seinen Analysen den Schluss: dass die Jodzahl um so niedriger ausfällt, je reicher das Oel an Menthol ist, und da das Menthol die wirksame Substanz des Pfefferminzöles bildet, so kann nur die Menge desselben im Oele als ein Maassstab der Qualität dienen. Die im Handel befindlichen Sorten lassen sich hiernach wie folgt ordnen: Die beste Sorte ist das englische Oel, Jodzahl 52,9, dann das deutsche Oel, Jodzahl 69,7, dann das amerikanische Oel, Jodzahl 72,3, zuletzt das russische Oel, Jodzahl 96,8. Verfasser bestimmte ferner die Jodzahl von Pfefferminzöl, das mit bekannten Mengen Terpenthinöl versetzt war, aus diesen Versuchen ergiebt sich, wie aus beistehender Tabelle ersichtlich, dass es sehr gut möglich ist, mit dieser Methode eine Verfälschung des Pfefferminzöles mit Terpenthinöl nachzuweisen.

---

1) durch Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1891, 518. 2) Bericht von Schimmel & Co. April 1891, 50. 3) Pharmac. Zeitschr. f. Russl. 1891. 417.

Versetzt mit	Ol. Menth. anglic.	Ol. Menth. Rossic.
Oel terebinth. Gallic. 5 %	132	246,8
„ „ „ 10 „	158,3	258,3
„ „ „ 15 „	212,8	318,4

Polei-Oel. Das als billiges Surrogat bezw. Verfälschungsmittel des Pfefferminzöles verwandte „Poleiöl“ ist von M. Pleissner[1]) eingehender untersucht worden. Das Poleiöl stammt von verschiedenen nahe verwandten Labiaten: Mentha Pulegium, Pulegium micranthum, Hedeoma pulegioïdes, kommt aber gewöhnlich unter den entsprechenden geographischen Benennungen als spanisches, russisches, amerikanisches Oel in den Handel. Das vom Verfasser untersuchte spanische Poleiöl ist ein hellgelbes bis grünes, etwas dickflüssiges Oel, welches im Geruch an Pfefferminzöl erinnert, in der Kältemischung aber kein Stearopten abscheidet. Als Hauptbestandtheil des Oeles wurde das dem Laurineenkampher isomere *Pulegon*, $C_{10}H_{16}O$, durch fractionirte Destillation gewonnen. Es ist ein angenehm riechendes Oel, welches den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ablenkt und bei 20° 0,9323 spec. Gewicht hat. Das Pulegon kann durch Wasserstoffaufnahme — Behandlung des Bromwasserstoffpulegons mit Zinkstaub — in Menthol, $C_{10}H_{20}O$. übergeführt werden. — Ausser der gleichen empirischen Zusammensetzung mit Kampher theilt das Pulegon auch den Ketoncharakter mit ihm. Durch Hydroxylaminanlagerung gelangt man zu dem *Pulegonoxim*, $C_{10}H_{18}ONOH$, welches sich von dem Kampheroxim, $C_{10}H_{16}NOH$, durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff unterscheidet. — Das Pulegon lagert mit Leichtigkeit Bromwasserstoff an und bildet die schön krystallisirende Verbindung $C_{10}H_{16}OHBr$. Bei der Behandlung dieses Bromwasserstoffpulegons mit Silber- oder Bleihydroxyd wird Pulegon zurückgebildet.

Quendelöl, aus den getrockneten Blättern und Stengeln von Thymus Serpyllum, ist nach Schimmel & Co.[2]) von ausserordentlich angenehmem, melissenartigen Aroma mit leichtem Anflug von Thymiangeruch. Leider liefert das trockene Kraut nur 0,3 % Oel von 0,917 spec. Gewicht bei 15°, so dass es sich für die praktische Verwendung zu theuer stellen wird.

Resedaöl wurde von Schimmel & Co.[3]) bei der versuchsweisen Destillation eines grösseren Quantums frischer Resedablüthen gewonnen. Die Bereitung desselben ist praktisch noch nicht reif, und es möge hier nur vorläufig kurze Erwähnung finden. Es ist fest, von wachsartiger Beschaffenheit. Merkwürdig

1) Liebig's Annal. d. Chem. 1891, 262, 1. 2) Ber. v. Schimmel & Co. April 1891, 50. 3) Ber. v. Schimmel & Co. Oct. 1891, 40.

ist, dass sich bei der Destillation reichlich Schwefelwasserstoff entwickelt.

Rosenöl, deutsches. Im Jahre 1891 werden die in nächster Umgebung von Leipzig bei Gross-Miltiz angelegten, etwa 180 preussische Morgen umfassenden Rosenfelder in vollen, von Schimmel & Co.[1]) auf ungefähr 80,000 kg Rosen geschätzten Ertrag kommen. Das Oel wird nunmehr in flüssigem Zustande, nahezu stearoptenfrei in Originalflacons zu 100 und bezw. 50 g in den Handel gebracht werden. Die Firma rechnete auf einen Ertrag von 10 bis 12 kg.

Den *Nachweis der türkischen Geraniumessenz im Rosenöl* glaubt G. Panajotow[2]) durch die Schiff'sche Fuchsin-Schwefligsäure (Fuchsinlösung, die durch schweflige Säure entfärbt ist) führen zu können. 2 bis 3 Tropfen Geraniumessenz mit 2 cc des Reagens geschüttelt, gaben in der Kälte anfangs blauviolette, dann nach 2 Stunden prächtige, blaue Farbenreaction. Rosenöl, ebenso behandelt, gab erst nach längerer Zeit (etwa nach 24 Stunden) rothe Farbenreaction. Mischungen gaben stets blaue Farbenreactionen, auch bei der geringsten Menge von Geraniumessenz, da die blaue Farbe immer vor der rothen auftritt. Nach Angabe des Verfassers lassen sich die geringsten Spuren Geraniumessenz im Rosenöl auf diese Weise sicher nachweisen. — Ein zweites vom Verfasser angegebenes Verfahren besteht in Folgendem: Vermischt man gleiche Theile Geraniumessenz und concentrirter Schwefelsäure in einem Uhrglase, so findet starke Erhitzung statt unter Auftreten dichter, weisser unangenehm nach Theer riechender Dämpfe. Hierbei bildet sich eine braunrothe dicke Flüssigkeit, welche sich nach Zusatz von 95 %igem Alkohol trübt und gelbe fettige Flocken abscheidet. Die Lösung nimmt rothe Färbung an, welche nach einiger Zeit in's Gelbe übergeht. Wird dagegen Rosenöl mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, so entsteht eine zwar ebenfalls braunrothe, in Alkohol jedoch klar und fast farblos lösliche Mischung.

Deutsche Rosenpomade. Die Fabrikation von Rosenpomade, welche in Frankreich eine sehr ausgedehnte ist, wurde von Schimmel & Co.[3]) auf den Miltitzer Plantagen gleichfalls in Angriff genommen, jedoch nach einem anderen Verfahren ausgeführt. Die sorgfältig von den Kelchen befreiten, ausgesuchten Blüthen werden dem bei ganz mässiger Temperatur geschmolzenen Fett zugesetzt und mit demselben durch zweckmässige Mischvorrichtungen fortwährend in inniger Berührung erhalten. Nach Verlauf einer festgestellten Zeit wird der Inhalt des Kessels in eine eigens zu diesem Zwecke construirte Centrifuge abgelassen, durch welche in wenigen Minuten die Trennung des imprägnirten Fettes von den Rosen in gründlichster, denkbar sauberster Weise voll-

1) Ber. v. Schimmel & Co., April 1891, 39 u. Oct. 1891, 30.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 2700.
3) Ber. v. Schimmel & Co., Oct. 1891, 38.

zogen wird. Jede Berührung mit der Hand wird vollständig vermieden und ferner wird durch das Schleudern verhindert, dass andere in den Rosenblättern befindliche Substanzen mit in das Fett gelangen. Das abgeschleuderte Fett fliesst direkt aus der Centrifuge in einen mit derselben verbundenen Behälter. Aus diesem wird es automatisch wieder in den ersten Kessel zurückbefördert, mit einer neuen Portion Rosen in Berührung gebracht, um alsdann wieder abgeschleudert zu werden. Der Process wird so oft wiederholt, bis die gewünschte Concentration erreicht ist. Das dazu verwendete Fett muss absolut geruchlos, rein und süss von Geschmack sein. Die Farbe der Rosenpomade ist die natürliche. Auch andere Zusätze, die nur auf Kosten des feinen Rosenparfümes geschehen können, sind vermieden.

Eine *chemische Untersuchung des deutschen und türkischen Rosenöls* lieferte auf Anregung von Poleck U. Eckart[1]. Dieser giebt zunächst eine kurze geschichtliche Einleitung über das Oel und dessen Gewinnungsmethoden. Das zu den Arbeiten benutzte Material bestand theils aus deutschem Rosenöle von Schimmel & Co., theils aus reinstem türkischen, von Stearopten befreitem Rosenöle Kazanlik, das unter voller Garantie für die Unverfälschtheit von derselben Firma bezogen war. Ueber die Rohöle bemerkt Verfasser wie folgt: Das deutsche Rosenöl, Destillat von 1890 ist bei gewöhnlicher Temperatur von Butterconsistenz, zeigt in Folge geringen Chlorophyllgehaltes eine grünliche Farbe und den Schmelzpunct 27°. Der Geruch ist stark, aber sehr mild, etwas minzartig und feiner als der des türkischen Oeles. Das türkische Oel ist bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls erstarrt und besitzt im Durchschnitt einen Schmelzpunct von 17—22°. Die Verschiedenheit des Schmelzpunctes ist durch den mehr oder weniger grossen Stearoptengehalt bedingt; letzterer ist abhängig vom kälteren oder wärmeren Klima. Zur Ausscheidung des Stearoptens wurde deutsches Oel im Oelbad bis auf 120° erwärmt, wodurch ein von 79 bis 100° übergehendes Destillat erhalten wurde. Die weitere Destillation wurde im Vacuum vorgenommen, wobei das Stearopten vollständig zurückblieb. Es resultiren somit ein bis 100° übergehender Vorlauf, ferner flüssige Bestandtheile, des „Eläopten" und das zurückbleibende Stearopten, Der wichtigste Bestandtheil ist das Eläopten, das zugleich auch der Träger des Geruchs ist. In dem Vorlaufe, der neutrale Reaction und alkoholischen Geruch zeigte, konnte durch verschiedene Reactionen die Anwesenheit von Aethylalkohol erkannt werden. In dem von Stearopten befreiten Oele war weder Schwefel noch Stickstoff nachweisbar, auch konnte die Abwesenheit von Aldehyden und phenolartigen Körpern leicht erkannt werden. Hingegen liess die bei Einwirkung von Natrium auftretende Wasserstoffentwickelung die Gegenwart eines Alkohols vermuthen. Da die Elementaranalysen der von Stearopten be-

1) Arch. Pharm. 1891, 229, 355.

freiten deutschen sowie türkischen Oele keinen bestimmten Aufschluss gaben, ob das Eläopten ein einheitlicher Körper oder ein Gemenge sei, so wurde zur fractionirten Destillation geschritten. Bei gut geleiteter Destillation kleinerer Quantitäten des Oeles (höchstens 20—30 g) ist das Eläopten bei 12 mm Druck von 110 bis 120° vollständig flüchtig. Die analytischen Daten führten zu der Formel $C_{10}H_{18}O$ sowohl beim deutschen als auch beim türkischen Rosenöl, es ist somit das Eläopten als ein einheitlicher Körper anzusehen, für den Verfasser nach dem griechischen Worte „ῥόδινος" = rosig den Namen Rhodinol vorschlägt. Verfasser führte nun zunächst das Rhodinol in eine Natriumverbindung über, deren Analyse zwar keine stimmenden Resultate ergaben, jedoch erkennen liessen, dass auf ein Molekül $C_{10}H_{18}O$ ein Atom Natrium eingetreten sei. Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in das Rhodinol, nachheriges Verdünnen mit Aether, Binden der freien Säure durch Calciumcarbonat und Abdunsten des Aethers im Vacuum resultirte eine flüssige gelbbraune Halogenverbindung von der Formel $C_{10}H_{17}Cl$. Erhitzt man das Rhodinol mit concentrirter Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 im zugeschmolzenen Rohre während 3 Stunden bei ca. 80 bis 90°, löst den dickflüssigen Inhalt alsdann in Alkohol, entfernt mit Natriumthiosulfat das freie Jod, verdünnt mit Wasser und äthert aus, so bleibt eine braune, terpenartig riechende Flüssigkeit nach dem Verdunsten des Aethers zurück von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}J$.

Durch Erwärmen des Rhodinolchlorides mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade konnte der ursprüngliche Alkohol das Rhodinol wieder gewonnen werden, nicht so bei der entsprechenden Jodverbindung. Bei Einwirkung von Cyankalium auf Rhodinolchlorid in verdünnter alkoholischer Lösung wurde beim Erwärmen auf dem Wasserbade eine ölige Verbindung abgeschieden, die nach ihrem chemischen Verhalten ein Nitril erkennen liess. Durch Verseifung dieses Productes mit alkoholischem Kali wurden auch geringe Mengen einer Säure erhalten, deren weitere Charakterisirung wegen allzu geringer Mengen von Substanz unterbleiben musste. Den Rhodinoläther aus dem Rhodinoljodid und der Natriumverbindung des Rhodinols darzustellen, erwies sich als wenig praktisch, doch konnte derselbe beim Erwärmen von Rhodinol mit Carbanil auf dem Wasserbade erhalten werden, indem hierbei das Carbanil in Carbanilid übergeht und durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser aus 2 Mol. Rhodinol der Aether sich bildet. Die Analysen bestätigten die Formel $C_{20}H_{34}O$. Von gemischten Aethern sind vom Verfasser noch der Aethyläther der Benzoesäure sowie Essigsäureester des Rhodinols dargestellt worden, doch sind die analytischen Belege hierfür meist wenig überzeugend. Durch Phosphorpentasulfid aus Rhodinol direct Cymol zu gewinnen, wie es z. B. bei Cineol ($C_{10}H_{18}O$) oder anderen ähnlichen Verbindungen nach Kraut und Wahlforss

möglich ist, erwies sich als aussichtslos, es schien vielmehr hierbei ein Mercaptan gebildet worden zu sein.

Mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure (Schütteln in der Kälte) konnte das Rhodinol zu einem Aldehyd oxydirt werden, für den Verfasser den Namen „Rhodinal" vorschlägt. Derselbe entsteht sowohl aus dem türkischen als auch aus dem deutschen Oele, giebt mit Natriumbisulfit eine weisse, silberglänzende Verbindung, reducirt ammoniakalische Silberlösung und besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$. Neben diesem Aldehyd entstand stets noch bei der Oxydation in geringer Menge die entsprechende Säure $C_{10}H_{16}O_2$, deren Silbersalz Verfasser analysirte und welcher er den Namen Rhodinolsäure gab. Anders als die vorerwähnte Oxydation verlief solche mit Kaliumpermanganat. Kaliumpermanganat mit Rhodinol verrieben und in kochendes Wasser eingetragen, gab sofortige Oxydation. Als Oxydationsproducte konnten ausser einer höheren Fettsäure noch Essigsäure, Ameisensäure und Oxalsäure nachgewiesen werden. Tiefer eingreifend wirkte die Oxydatien des Rhodinols in alkalischer Kaliumpermanganatlösung. Neben einem vermuthlich fünfwerthigen Alkohole ($C_6H_{14}O_5$) schienen hierbei Buttersäure, Essigsäure und Ameisensäure entstanden zu sein. Nachdem die Oxydationsversuche mittelst Kaliumpermanganat vielfache Abänderungen erfahren hatten, ohne dass ein bestimmter Erfolg dabei zu verzeichnen gewesen wäre, wurde vom Verfasser noch eine Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd geprüft; wobei eine Säure von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ entstand, die dem bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat erhaltenen fünfwerthigen Alkohol $C_6H_{14}O_5$ zu entsprechen scheint.

Im Anschluss an diese Oxydationsversuche berichtet Verfasser über eine Reihe von Reductionen, welche mit dem Rhodinol, bezw. dessen Derivaten angestellt wurden. Erfolglos war die Einwirkung von Zink und Salzsäure auf eine alkoholische Lösung des Rhodinols, ebenso aussichtslos erwies sich Natriummetall oder Natriumamalgam als Reductionsmittel. Anders verhielt es sich, wenn Rhodinolchlorid mit Anilin auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Hierbei schien neben salzsaurem Anilin ein Terpen $C_{10}H_{16}$ gebildet zu werden. Zu ähnlichen Resultaten führte das Behandeln des Rhodinols mit saurem Kaliumsulfat. Auch durch Einwirkung von Rhodinol auf geschmolzenes Zinkchlorid, besser jedoch durch Eintragen von Phosphorsäureanhydrid in Rhodinol und nachherige Destillation im Vacuum erhielt Verfasser das genannte Terpen $C_{10}H_{16}$. Besonders günstig verlief die zuletztgenannte Reaction, wenn zu Phosphorsäureanhydrid, das mit Petroläther überschichtet und mit Eiswasser gut abgekühlt war, eine Lösung von Rhodinol in ihrem 7fachen Volumen Petroläther langsam zugegeben wurde. Nach 2 Stunden wurde die Lösung abfiltrirt, mit Natriumcarbonat entsäuert und vom Petroläther befreit. Durch wiederholte Fraction des hierbei sich ergebenden Rückstandes konnte ein bei 175—182° siedendes, sowie höher siedende,

jedenfalls polymerisirte Terpene erhalten werden. Aus den verschiedenen Eigenschaften des Terpens, besonders jedoch aus der Bildung eines bei 125° schmelzenden Tetrabromides zieht Verfasser den Schluss, dass in dem durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf Rhodinol sich ergebenden Producte, ein Terpen der Limonengruppe, das Dipenten von Wallach vorliege.

Von den verschiedensten Spaltungsversuchen, die Verfasser an dem Rhodinol vornahm, führte nur derjenige zum Ziele, bei welchem das Rhodinol tropfenweise zu geschmolzenem Aetzkali gegeben und damit durchgeschüttelt wurde. Die hierbei entstandenen Spaltungsproducte waren neben Valeriansäure noch Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure. Am Schluss der Arbeit, zu der 160 g deutsches und 460 g türkisches Rosenöl verbraucht wurden, berichtet Verfasser noch über das Stearopten. Dasselbe bedingt das Erstarren des Rosenöls und kommt in Verhältnissen von 20—68 % im Oele vor. Verbrennung und Dampfdichte sprechen dafür, dass in dem Stearopten eine Kohlenwasserstoffverbindung von der Formel $C_{16}H_{34}$ vorliege, doch scheint nach den Berichten von Schimmel & Co. sowohl das im deutschen als auch das im türkischen Oele enthaltene Stearopten ein Gemenge von homologen Kohlenwasserstoffen zu sein, welche Annahme von Eckart bestätigt wird.

Rosmarinöl. R. A. Cripps[1]) untersuchte eine ganze Anzahl Rosmarinölproben verschiedenster Herkunft und kam zu folgenden Ergebnissen: 1. Probe No. 3, welche als „Mitchamöl“ bezeichnet war, scheint nicht englisches Oel zu sein; 2. das spec. Gewicht des englischen Oeles ist höher als das der fremden Oele, es schwankt zwischen 0,901 bis 0,911 (italienisches Oel steht dem englischen Oel zunächst mit 0,901—0,907); 3. englisches Oel ist in Alkohol viel leichter löslich als fremde Oele; 4. Farbenreactionen mit bromhaltigem Chloroform geben fast überall dieselben Resultate und sind für die Unterscheidung der Oele nicht anwendbar; 5. die Bromabsorption des englischen Oeles ist niedriger als die der fremden Oele.

Gestützt auf ein reiches Untersuchungsmaterial stellen Schimmel u. Co.[2]) für ein *reines Rosmarinöl* folgende Forderungen: 1. Das specifische Gewicht liegt nicht unter 0,900 (keinesfalls aber unter 0,890); 2. Rosmarinöl löst sich bei einer Temperatur von + 20° in ½ bis 1½ Theilen 90%igen Alkohols klar auf. Auch beim Zumischen einer grösseren Menge desselben Alkohols bleibt die Lösung klar; 3. es dreht die Ebene des polarisirten Lichts nach rechts. (Mit amerikanischem Terpenthinöl verfälschtes Oel würde allerdings ebenfalls rechtsdrehend sein, doch würde man auch in diesem Falle die Verfälschung durch das abweichende specifische Gewicht und die Schwerlöslichkeit in 90%igem Alkohol leicht erkennen können).

1) Pharm. Journ. and Transact. 1891, 1086, 937.
2) Ber. v. Schimmel & Co., April 1891, 41.

Wegen der abweichenden Resultate, welche die Versuche von Schimmel ergeben hatten, hat Cripps[1]) nochmals eine Reihe von Versuchen angestellt, welche zu dem Resultate führten, dass die Anwendung der getrockneten Pflanze behufs Oelgewinnung zu falschen Schlüssen führt. Das Trocknen bedingt eine tiefgreifende Veränderung des Oeles, da hierdurch nicht nur eine Oxydation desselben, sondern auch eine Verflüchtigung von Kohlenwasserstoffen stattfindet. Ausserdem beeinflusst die Verschiedenheit des Bodens und des Klimas nicht nur die Ausbeute, sondern auch die Natur des Oeles.

Cripps hatte für englisches Oel Linksdrehung gefunden, das gleiche optische Verhalten aber auch für ein Oel festländischen Ursprungs. In ihrem letzten Berichte weisen nun Schimmel u. Co.[2]) darauf hin, dass jedenfalls das letzte Oel ein stark mit Terpenthinöl verfälschtes gewesen ist, dass im übrigen englische Rosmarinöle im Handel keine Rolle spielen. Schimmel u. Co. führen als Belag für die von ihnen an reines Rosmarinöl gestellten Forderungen eine Reihe weiterer Untersuchungen über Handelsöle an:

Herkunft	spec. Gewicht bei 15°	Drehung bei 100 mm
Franz. Oel, Depart. Drôme	0,904	+ 9° 48′
„ „ „ „	0,900	+ 2° 19′
„ „ „ „	0,899	+ 2° 40′
„ „ „ Gard	0,905	+ 4° 50′
„ „ „ „	0,903	+ 7° 10′
„ „ „ „	0,907	+ 5° 52′
„ „ „ Alp. maritim.	0,913	+ 5° 30′
Italien. „	0,905	+ 0° 42′

Sämmtliche Oele lösten sich in ½ bis 1½ und mehr Theilen 90%igen Alkohols klar auf.

Ueber das Fett und ein ätherisches Oel der Sabadillsamen; von Ernst Opitz[3]). Nach einigen kurzen Anmerkungen über eine von Pelletier u. Caventou aus dem Sabadillsamen isolirte eigenthümliche flüchtige Fettsäure, die sog. Sabadillsäure geht Verfasser zu der Bereitungsweise des Fettes über. Dasselbe wurde durch Erschöpfen der gemahlenen Samen mit Petroleumbenzin und Abdestilliren des Extractionsmittels im Vacuum als ein flüssiges, blaugrünes, im durchfallenden Lichte rothbraunes, in Alkohol, Aether und Benzol leicht lösliches Product vom spec. Gewicht 0,953 erhalten. Bei der Destillation des Fettes mit Wasserdämpfen zeigten nur die zuerst übergehenden Tropfen schwach saure Reaction, das weitere Destillat war nach längerem Stehen stark getrübt und schied schliesslich an der Oberfläche Tröpfchen ab, die durch ihren gewürzhaften Geruch und ihr sonstiges Verhalten ein ätherisches Oel vermuthen liessen. Grössere Mengen dieses Oeles wurden dem Verfasser von der

1) Pharm. Journ. and Transact. 1891, 1095, 1150.
2) Ber. v. Schimmel & Co., Oct. 1891, 32.
3) Arch. Pharm. 1891, 229, 265.

Firma Schimmel & Co.-Leipzig dargestellt (2,2 kg Fett gaben 70 g ätherisches Oel).

Dieses vom ätherischen Oele befreite Fett wurde in der verschiedensten Weise verseift und die Seifenlösung mit Wasserdämpfen destillirt, liess jedoch keine flüchtige Fettsäure erkennen, zu welch gleichem Resultate auch die Bestimmungen der Hehner'schen sowie der Köttstorfer Zahl führten. Die weitere Untersuchung lehrte, dass auch freie Fettsäuren in nennenswerther Menge nicht vorhanden waren und das Fett in der Hauptsache ein Gemisch von Fettsäureglyceriden und Cholesterinfett darstelle. Da somit die Bestimmung der Hehner'schen Zahl durch die mit ausgeschiedenen wasserunlöslichen Alkohole beeinträchtigt werden musste, so wurde zur Bestimmung der letzteren eine bekannte Menge Seifenlösung mit Aether ausgeschüttelt, aus der Seifenlösung alsdann die Fettsäuren abgeschieden, während nach dem Verdunsten des Aethers die Cholesterinmenge ermittelt werden konnte. Hierbei ergaben sich 13,42 g Fettsäuren und 0,64 g Verdunstungsrückstand (Cholesterin). Aus der gefundenen Cholesterinmenge und dem zur Verseifung gebrauchten Aetzkali liess sich schliesslich auch der Glyceringehalt ermitteln, so dass 9,55 % Glycerin, 4,12 % Cholesterin und 86,30 % wasserunlösliche Fettsäuren sich berechneten. Durch diese Zahlen war aber von Neuem der Beweis geliefert, dass flüchtige Fettsäuren in wesentlicher Menge in dem Fette nicht enthalten sein konnten, dass also die von Pelletier und Caventou gefundene flüchtige Säure höchstens in dem ätherischen Oele sich vorfinden könne.

Die oben erwähnten Oel- und Fettsäuren wurden nunmehr an Blei gebunden und das getrocknete Pflaster mit Aether ausgezogen, wobei reichliche Mengen des Bleisalzes in Lösung gingen. Diese tiefbraungefärbte Lösung schied während des Stehens reichliche Mengen eines weissen Körpers ab, der auf einen Alkohol deutete. Zur Isolirung desselben wurde der nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibende Rückstand unter Wasser mit Salzsäure zersetzt, der gebildete Niederschlag abfiltrirt, abermals mit Aetznatron verseift und die wässerige Lösung nun mit Aether ausgeschüttelt, aus welchem sich der fragliche Alkohol als eine orangefarbige Masse ergab, die mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt, schliesslich sechsseitige Tafeln lieferte, deren Krystallform und äusserer Habitus auf Cholesterin deuteten. Durch die Schulze'schen Cholesterinreactionen, den Schmelzpunct (148°) sowie die Elementaranalyse wurde denn auch die angedeutete Vermuthung voll und ganz bestätigt.

Dass das ätherlösliche Bleisalz das Salz der Oelsäure sei, konnte durch Ueberführung der abgeschiedenen Säure in ihr Baryumsalz und Analyse desselben zur Genüge dargethan werden.

Um nun auf weitere Fettsäuren zu prüfen, wurden die in Aether unlöslichen Bleisalze mit Schwefelsäure zerlegt und die freigewordenen Fettsäuren mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein hellbraun gefärbter

Kuchen, der behufs weiterer Trennung der Fettsäuren in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Magnesiumacetatlösung fractionirt gefällt wurde. Die verschiedensten Fractionen liessen nur eine Säure erkennen und führten nach wiederholtem Umkrystallisiren zu einem Producte vom Schmelzpuncte 62°. Dass diese Säure Palmitinsäure sei, konnte durch die Analysen des Baryumsalzes, des Silbersalzes sowie der freien Säure erhärtet werden.

Ausser diesen angeführten Producten wurde vom Verfasser noch aus der neutralisirten wässerigen Lösung, die nach Abscheidung der Oel- und Fettsäure resultirte, durch Abdampfen und wiederholtes Auskochen mit Alkohol eine braune dickflüssige Masse erhalten, die nach der Reinigung sich als ein wasserlöslicher Alkohol erwies, dessen Identität mit Glycerin durch die Reaction mittelst Boraxperle sowie den beim Erhitzen mit schwefelsaurem Kali sich entwickelnden Akroleingeruch erkannt wurde.

Zur Untersuchung des ätherischen Oeles lagen dem Verfasser 4 verschiedene resp. an verschiedenen Orten dargestellte Oele vor. 1) Oel von Schimmel & Co. durch Destillation von Fett erhalten. 2) ein solches aus Samen von der Firma Gehe & Co. 3) ein von letztgenannter Firma aus Fett destillirtes Oel sowie 4) ein von Gehe & Co. durch Ausziehen des Fettes mittelst bei 70° siedendem Petroläther erhaltenes Oel. Durch fractionirte Destillation der erstgenannten Probe und Verseifen der einzelnen Fractionen ging hervor, dass ein Gemisch von verseifbaren und unverseifbaren Körpern vorliege. Zur Trennung dieses Gemisches wählte Verfasser die Verseifung mittelst alkoholischer Kalilauge (50 g Oel mit 20 g KOH und 200 g 80 %igen Alkohol 48 Stunden mit Rückflusskühler im Wasserbade verseift). Die vom Alkohol möglichst befreite Seifenlösung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser in der Hauptsache im Scheidetrichter von den nicht verseifbaren Antheilen getrennt und der Rest mit Aether ausgeschüttelt. (40 % betrug der unverseifbare seinem äusseren Charakter nach als Terpen anzusprechende Antheil.)

Dieser unverseifbare Antheil gab bei fractionirter Destillation nur wenige Tropfen bei 190°, bei 210° eine wie Terpenthinöl riechende Flüssigkeit, zwischen 210—240 ging der Hauptantheil, eine leicht grün gefärbte Flüssigkeit über, während der Rest theerartig roch. Eine Probe der von den unverseifbaren Antheilen getrennten Seifenlösung liess beim Behandeln mit essigsaurem Blei den Ester einer höheren Fettsäure vermuthen und gelang es auch durch Zersetzung der Seifenlösung mit Schwefelsäure neben der abgeschiedenen Säure aus dem sauren Filtrate ein Destillat vom deutlichen Geruche nach Isobuttersäure zu erhalten (A). Die nun durch Schwefelsäure ausgeschiedenen Fettsäuren wurden wiederum mit Kalilauge verseift, die Seifenlösung mit Bleiacetat gefällt und der getrocknete Bleiniederschlag mit Aether behandelt. Der geringere Theil war in Aether löslich und führte zur Oelsäure, der grössere war unlöslich und lieferte eine bei 51° schmelzende Säure.

So wie die Probe 1 verhielten sich auch die Proben 2 und 3 des Oeles, ihre Fractionen lösten alle Jod sowie Pikrinsäure, durch concentrirte Schwefelsäure wurden sie alle rothbraun, durch rauchende Salpetersäure erst roth, dann orange gefärbt. Gegenüber Schwefelsäure, Chloroform und Essigsäureanhydrid zeigen die Fractionen lebhafte, doch verschiedene Färbungen. Durch ammoniakalische Silberlösung wird bei Gegenwart von Natronlauge aus allen Fractionen ein Silberspiegel abgeschieden, gleich in ihrem Verhalten sind sie ferner auch gegen Chromsäure, die einen sauren Geruch bedingt, der offenbar von Aldehyden der Fettsäuren herrührt.

Nachdem so durch die Voruntersuchungen erkannt, dass das ätherische Oel aus unverseifbaren aromatischen Antheilen, den Estern zweier Säuren und Aldehyden besteht, wurden in einer grösseren Menge Oel zunächst die Aldehyde (B) durch Kaliumbisulfit abgeschieden und das aldehydfreie Oel mit alkoholischer Kalilauge verseift, nach Verdunsten des Alkohols die unverseifbaren Antheile (C) durch Aether extrahirt und die zurückbleibende Seifenlösung nach dem Ansäuern der Destillation unterworfen. Wenngleich nun auch die Menge der Säure im Destillat verhältnissmässig gering (bei der Vorprobe schien also die Acidität des Destillates von einer Verseifung des Aldehyds hergerührt zu haben), so wurden doch diese überdestillirten Fettsäuren an Blei gebunden und die entstandene Seife mit Aether behandelt.

Der in Aether lösliche Antheil stellte nach dem Abdunsten des Aethers eine braune Masse vom Ansehen des Bleioleats dar. Beim Zersetzen dieses Salzes mit Schwefelsäure schieden sich aus der heissen Lösung lange weisse Nadeln einer in Wasser schwer löslichen Säure (D) ab. Das in Aether unlösliche Bleisalz lieferte beim Zersetzen dieselbe bei 51° schmelzende Fettsäure (E) wie die Oele 1 und 2. Zunächst wurde nun die mit (A) bezeichnete flüchtige Fettsäure in ihr Baryumsalz übergeführt, doch konnte aus den Ergebnissen der Analyse kein bestimmter Schluss auf den Charakter der Säure gezogen werden. Die unter B angeführten Aldehyde wurden mit Kaliumbisulfit entfernt und das gereinigte Additionsproduct analysirt. Da hierdurch sich kein Anhalt für das Vorhandensein eines bestimmten Aldehydes ergab, so wurde schliesslich zu einer Oxydation der Aldehyde mittelst Kaliumpermanganat geschritten und die sich ergebende Säure in das Baryumsalz verwandelt. Obgleich nun die Baryumbestimmung auf essigsauren Baryt deutete, so schien doch das sonstige Verhalten des Salzes für ein Gemisch von Baryumverbindungen zu sprechen und zwar für die Salze der Essig-, Isobutter- und Ameisensäure. Die mit Aether ausgeschüttelten unverseifbaren Antheile (C) der wässerigen Seifenlösung, in denen Verfasser ursprünglich ein Terpen sowie die aromatischen Alkohole der Ester vermuthet hatte, wurden, nachdem diese Vermuthung sich als unbegründet erwiesen, der fractionirten Destillation unterworfen. Zwischen 220 und 250° ging die Hauptmenge als eine fast farblose, leicht grünliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,907

und terpenthinartigem Geruch über. Alle Versuche dieses Product durch chemische Agentien mit Sicherheit zu charakterisiren, schlugen fehl und konnte nach den verschiedenen Reactionen vom Verfasser nur festgestellt werden, dass der unverseifbare Antheil des ätherischen Sabadillöles ein eigentliches Terpen nicht sei, dass jedoch sein hoher Siedepunct, sein physikalischer Charakter ein hochsiedendes Polyterpen erwarten liesse. Grössere Mengen der mit (D) bezeichneten Säure wurden durch Umkrystallisiren der obenerwähnten braunen Masse aus viel siedendem Wasser erhalten. Die Säure ist in Wasser schwer löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig, sublimirt bei 85° und schmilzt bei 179—180°. Ihr Ammonsalz bildet strahlig-ährenförmig geordnete Nadeln, das Barytsalz stellt einen scheinbar amorphen Niederschlag dar, während das mittelst Bleiacetat aus dem Ammonsalz sich ergebende Bleisalz in feinen Nadeln krystallisirt. Aus den Analysen des Silber- und des Kupfersalzes sowie der freien Säure ging hervor, dass hier Veratrumsäure, Dimethylprotocatechusäure ($C_9H_{10}O_4$) vorlag, wofür denn auch der Schmelzpunct 179 bis 180° sowie die Merck'sche Veratrumreaction sprachen.

Die wasserunlösliche Fettsäure (E) vom Schmelzpuncte 51° diente nunmehr zur Darstellung ihres Silber- und ihres Baryumsalzes. Sowohl die aus den Salzen sich ergebenden Werthe, als auch die bei der Elementaranalyse der freien Säure erhaltenen Befunde stützten die Annahme, dass in der bei 51° schmelzenden Verbindung Oxymyristinsäure vorliege.

Das unter 4. erwähnte Oel diente zur Feststellung der Alkohole. Es wurde zu diesem Zwecke nach Abtrennung der Aldehyde mittelst Kaliumbisulfit, durch Kochen mit wässeriger Kalilauge verseift, der unverseifbare Antheil ausgeäthert und der nach Abdunsten des Aethers sich ergebende klare, aromatisch riechende Rückstand der fractionirten Destillation unterzogen.

Aus der wässerigen, vom Unverseiften befreiten Seifenlösung konnte durch Zusatz von Schwefelsäure fast nur Oxymyristinsäure abgeschieden werden. Die nach Abscheidung der Fettsäure aus der Seifenlösung sich ergebende Flüssigkeit wurde destillirt, das Destillat mit Kaliumpermanganat oxydirt und nach dem Ansäuern der Destillation unterworfen. Aus dem Vorhandensein von Ameisensäure und Essigsäure in diesem Destillate folgert nun Verfasser, dass das ätherische Oel Säureester des Methyl- und Aethylalkohols enthalte. In ähnlicher Weise konnten auch in den Fractionen des unverseifbaren Antheiles die genannten Alkohole nachgewiesen werden. Es scheinen somit im ätherischen Sabadillöl die Oxymyristinsäure sowie Veratrumsäure, beide verestert mit Aethyl- bezw. Methylalkohol, ferner Aldehyde der niederen Fettsäuren sowie ein hochsiedendes Polyterpen enthalten zu sein. Da flüchtige Fettsäuren direct im Oele nicht nachzuweisen waren, so wird wohl die von Pelletier u. Caventou aufgefundene Sabadillsäure auf ein Gemisch der Oxydationsproducte der Aldehyde mit Spuren von Oxymyristinsäure u. Veratrumsäure zurückzuführen sein

Santelöl. Die von Nagelvoort, Duffield etc. ausgeführten Untersuchungen verschiedener Handelssorten sind in umstehender Tabelle niedergelegt.

Es ist bemerkenswerth, dass die rechtsdrehenden Oele einen höheren Refractionsindex besitzen [1]).

Afrikanisches Santelholzöl wurde von Schimmel & Co. [2]) aus angeblichem afrikanischen Santelholz gewonnen. Das Holz ist braunroth, ungemein hart und zäh und lieferte bei der Destillation mit Wasser 3 % eines rubinrothen Oeles von 0,969 spec. Gewicht bei 15°. Der Geruch des Oeles ist nicht besonders, so dass dasselbe wohl keinen practischen Werth gewinnen wird.

Australisches Santelöl [3]). Das in grossen Mengen ausgeführte Santelholz Australiens stammt von *Fusanus spicatus R. Br.*, es besitzt nicht den Wohlgeruch von Santalum album und wird auch meistens nur als Bauholz verwendet. Neuerdings hat jedoch die westaustralische Distillery-Company aus diesem Holze ein Oel destillirt, welches bereits in ansehnlichen Proben auf den Londoner Markt gekommen ist. Dieses Oel unterscheidet sich von echtem Madrasöl durch einen weniger angenehmen Geruch, durch sein specifisches Gewicht 0,963 (Madrasöl = 0,970) und durch seine geringere Löslichkeit in Alkohol. Diese geringen physikalischen Unterschiede schliessen jedoch seine therapeutische Verwendung keineswegs aus, indessen ist seine medicinische Wirksamkeit noch zu untersuchen.

Nach Schimmel & Co. [4]) ist *westaustralisches Santelöl* ein Destillat aus dem ordinären, billigen Swan River Santelholz von S. cygnorum, welches sie schon vor ca. 15 Jahren destillirt haben. Das Oel hat einen scharfen, harzig-brenzlichen Geruch und kann, wie jeder Fachmann sofort bestätigen wird, das Destillat aus ostindischem Holze nicht ersetzen. Das westaustralische Santelöl unterscheidet sich von dem ostindischen Oel dadurch, dass es specifisch bedeutend leichter und rechtsdrehend ist. Die Unterschiede der vier Handelssorten ergeben sich aus folgender Zusammenstellung:

1. Ostindisches Santelholz-Oel	spec. Gew.	0,978.	Drehung	— 17° 20′
2. Macassar	„ „ „	0,976.	„	— 18° 40′
3. Westaustralisches	„ „ „	0,953.	„	+ 5° 20′
4. Westindisches	„ „ „	0,965.	„	+ 26° 10′

Gemische von 1 und 3 würden somit mit Sicherheit zu erkennen sein.

Santelholzöl, südaustralisches, ist das Destillat aus dem Holze des im Innern von Südaustralien wachsenden Baumes Santalum Preissii. Das Holz ist von dunkelbrauner Farbe, von ungemein dichtem zähen Gefüge und ausserordentlich hart und schwer. Es ist ganz verschieden von der in Westaustralien am Swan River

1) Drugg. Bullet. 1891, 360. 2) Ber. von Schimmel & Co., April 1891, 49. 3) Chem. and Drugg. 1891, 455. 4) Ber. v. Schimmel & Co., April 1891, 43.

No. und Preis Dollar.	Handels-sorte	Spec. Gewicht bei 15,6° C.	Rotations-vermögen bei 15,6° C. R = rechts L = links	Löslichkeit in absolutem Alkohol 1 cc Oel verlangte zur klaren Lösung	Farbe	Jod-absorp-tion in Proc. in 24 h	Einwirkung von Brom in Chloroform nach Dragendorff (Pflanzen-analysen)	Verhalten bei 0° C. (1 Stunde)	Refrakto-meterbe-obachtung (Zeiss bei 21,2° C.)	Einwirkung von H_2SO_4 nach Flückiger	Ein-wirkung von HNO_3 (1 Oel + 4 Säure
1. 2,00	deutsches Oel	0,963	8° R	2,5 cc	hell-braun	195	dunkel indigo-blau	klar	1,50705	dunkel roth-braun	violett-schwarz
2. 5,00	englisches Oel	0,9627	30° L	2,5 cc	gelb	205	blauschwarz	opalescirend, beim Erwärmen klar werdend	1,5050	dunkel roth-braun	braun
3. 3,50	westindi-sches Oel	0,984	undurch-dringlich für gelbes Licht	2,5 cc	braun	214	grünschwarz	opalesci-rend etc.	1,50105	dunkel roth-braun	purpur-roth
4. 4,75	ostindisches Oel	0,984		4,0 cc	braun	231	braun	milchig	1,5065	dunkel roth-braun	purpur-roth
5. 5,75	ostindisches Oel	0,973	35° L	10,0 cc	stroh-gelb	265	—	klar	1,50505	dunkel roth-braun	gelb-braun
6. 3,12	westindi-sches Oel	0,958	46,5 R	2,0 cc	stroh-gelb	234	dunkelviolett	klar	1,5060	safranfarbig (abweichend)	bräunlich schwarz
7. 3,50	amerikan. Oel	0,976	31° L	10,0 cc	stroh-gelb	247	—	opales-cirend	1,5050	hell roth-braun	gelb-braun
8. —	australisches Oel	0,9707	8,5° L	10,0 cc	sehr hell	248	schmutziggrau (violett)	opales-cirend	1,5040	hell roth-braun	braun

vorkommenden Abart von Santalum cygnorum. In China benutzt man das daraus destillirte ätherische Oel zu medicinischen Zwecken und zu medicinischen Seifen, deren sich ausschliesslich die Frauen bedienen. Das Holz enthält reichlich 5 Procent Oel und ist eine der ölreichsten Santel-Arten. Das Oel ist in mehrfacher Beziehung charakteristisch interessant. Es ist sehr dickflüssig, von kirschrother Farbe und schwerer als Wasser. Sein spec. Gew. ist 1,022 bei 15° C. Das Oel besitzt die Eigenschaft, schon bei mässiger Temperatur zu erstarren und nadelförmige Krystalle auszuscheiden, so dass bei der Destillation sehr vorsichtig gekühlt werden muss, damit sich die Kühlröhren nicht verstopfen. Die Krystallisation erfolgt in besonders starkem Grade in den mittleren Fractionen des Oeles. Das Holz zeigt in geraspeltem Zustand einen angenehm balsamisch rosenartigen Beigeruch, der jedoch an dem normalen Oel leider nicht wahrnehmbar war. Bei einer Trennung des Oeles in verschiedene Fractionen durch Wasserdampf war jedoch der Rosengeruch in den mittleren Fractionen wieder deutlich zu erkennen. — Der aus diesem Oele gewonnene krystallinische Körper wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren in reinem Zustande erhalten. Er bildet farblose Prismen, die bei 104—105° schmelzen. Seiner chemischen Natur nach scheint der Körper ein Alkohol zu sein [1]).

Ed. Hirschsohn [2]) beobachtete, dass sich aus einem Santelöl, welches in Gefässen aus Zink versandt worden war, ein Bodensatz ausgeschieden hatte, welcher zinkhaltig war.

Sassafrasöl. Das in den Vereinigten Staaten jetzt angepriesene „Artificial Oil of Sassafras", spec. Gew. 1,070 ist nach Schimmel & Co. [3]) nicht ein auf synthetischem Wege erzeugtes Product, sondern ein Destillat aus dem gewöhnlichen Kampheröl, wie Pseudosafrol, vom spec. Gew. 1,048. Es ist wohl anzunehmen, dass jeder intelligente Consument die Zumuthung an Stelle des reinen Safroles ein derartiges Product zu verwenden, energisch zurückweisen wird. — Reines Safrol muss ein specifisches Gewicht von 1,108 besitzen.

Senföl. Schimmel & Co. [4]) haben schon früher darauf hingewiesen, dass das von der Pharmacopoea Germanica II verlangte specifische Gewicht den wirklichen Verhältnissen nicht ganz entspricht. Das Arzneibuch für das Deutsche Reich hat diese Angaben unverändert übernommen und fordert ein spec. Gew. von 1,016—1,022. Schimmel & Co. stellten dagegen an eigenen Destillaten verschiedener Jahrgänge folgende specifischen Gewichte fest: 1,020, 1,019, 1,018, 1,025, 1,028, 1,029, 1,028, 1,029.

Spicköl. Die Spicköle des Handels sind meist mit *Terpenthinöl* versetzt. Nach Schimmel & Co. [5]) muss ein reines Spicköl

1) Ber. v. Schimmel & Co., April 1891, 43 u. Oct. 1891, 33.
2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1891, 791. 3) Ber. v. Schimmel & Co., Oct. 1891, 34. 4) Ber. v. Schimmel & Co., April 1891, 44.
5) Ber. v. Schimmel & Co., April 1891, 35.

folgenden Bedingungen genügen: 1. das spec. Gewicht liegt über 0,900; 2. 1 Theil Spicköl löst sich in 3 Theilen Weingeist von 70 Volumprocenten bei 20° klar auf; 3. Spicköl dreht die Ebene des polarisirten Lichtes schwach nach rechts.

Spanisch Hopfen-Oel. (Ol. origani cretici.) Verschiedene von Smyrna, Kleinasien erhaltene Probe-Sendungen erwiesen sich wegen sehr niedrigen specifischen Gewichts und geringen Carvacrol-Gehalts als verdächtig und waren für wissenschaftliche Zwecke unbrauchbar. Auch der Geruch war abweichend, poleyartig, und es ist anzunehmen, dass das Kraut nicht rein, sondern im Gemisch mit anderen aromatischen Pflanzen destillirt worden ist. Von Schimmel & Co.[1]) aus 1891jährigem Kraut destillirtes Oel besitzt ein specifisches Gewicht von 0,963 und enthält ca. 80 % Carvacrol. Jedenfalls muss von einem guten Oel verlangt werden, dass es mindestens 50 % Carvacrol enthält.

Terpenthinöl. Rectification des Terpenthinöles für mikroskopische Zwecke; nach Faris[2]). Die bei der Anwendung des Terpenthinöls als Aufhellungsmittel in der mikroskopischen Technik störenden harzigen Beimengungen sucht der Verfasser durch eine einfache Methode zu entfernen. Man mischt das Oel mit dem achten Theil des Gewichts an Alkohol, schüttelt eine halbe Stunde und decantirt nach dem Absetzen. Hierauf schüttelt man das Oel mit der gleichen Menge Wasser und lässt so lange stehen, bis das Oel klar geworden ist, worauf man das Wasser entfernt und schliesslich das Oel noch mit Stärkemehl behandelt, von welchem es durch Filtriren befreit wird.

Zum *Nachweis von Petroleum im Terpenthinöl* empfiehlt S. J. Hinsdale[3]) eine Probe, die, wenn sie wirklich ausreichende Resultate giebt, ihrer Einfachheit wegen zu empfehlen sein wird. 10 Tropfen des fraglichen Oeles sind danach in ein wenig concaves Uhrglas zu träufeln, das man auf Wasser von 70—76° C. sieben Minuten lang schwimmen lässt. Reines Terpenthinöl ist nach dieser Zeit völlig verdunstet, während eine Petroleumbeimengung von auch nur 5 % sich durch einen Rückstand verrathen soll. Hinsdale glaubt durch event. Wägung des Rückstandes sogar den Procentgehalt der Verfälschung annähernd festzustellen. Das spec. Gewicht reinen Terpenthinöles giebt er auf 0,865 an.

G. Vulpius[4]) hat diese Methode Hinsdale's nachgeprüft und dessen Angaben bestätigt gefunden. Weil aber die Form der benutzten Uhrgläser, sowie die Gefässe der Tropfen eine verschiedene und deshalb auch die zur Verdunstung reinen Terpenthinöles erforderliche Zeit eine wechselnde ist, ganz abgesehen von der Schwierigkeit, stets eine Wärme von 70 bis 76° zu behalten, so verfährt man am besten in folgender Weise: Auf dem in eine Porzellaneinsatzschale des Dampfapparates gebrachten Wasser,

1) Ber. v. Schimmel & Co., Oct. 1891, 35. 2) The Pacific Record 1891, Vol. 5, No. 12, 374. 3) Chemical News durch Apoth.-Ztg. 1891, 215. 4) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 289.

welches eine Wärme von etwa 80° zu behaupten pflegt, wenn kein Deckel aufgesetzt wird, lässt man zwei gewogene, gleichgestaltete kleine Glas- oder Porzellanschälchen schwimmen, von denen das eine mit etwa 1 g des zu untersuchenden, das andere mit einer genau gleichen Menge reinen Terpenthinöles beschickt ist. Sobald das letztere verschwunden ist, wägt man das mit dem vermeintlich petroleumhaltigen Terpenthinöl beschickt gewesene Schälchen und findet dann in der That, wie Gegenversuche mit Mischungen aus Terpenthinöl und Petroleum gezeigt haben, die Menge des letzteren auf ein Zehntel hin richtig, wenn man nicht versäumt, von der Menge des erhaltenen Rückstandes die geringe Menge Harz abzuziehen, welche auch ein reines Terpenthinöl des Handels zu enthalten pflegt und deshalb in dem anderen Schälchen hinterliess. Zu einer Täuschung über den Zeitpunct der vollendeten Verdunstung des im übrigen reinen Terpenthinöles führt dieser kleine Harzgehalt deshalb nicht, weil das Harz nicht am Boden des Glasschälchens, sondern ziemlich hoch oben an dessen Wandung zurückbleibt. In halbkugelförmigen Schälchen dauerte der Versuch etwa eine Viertelstunde.

Zum *Nachweis von Harzöl im Terpenthinöl* empfiehlt M. E. Baudin [1]) ein Blättchen recht dünnen ungeleimten Papiers (Cigarettenpapier ist sehr verwendbar) mit einer Nadel bogig zusammenzustecken und einen Tropfen des fraglichen Oeles auf das Papier zu geben. Ist das Oel rein, so wird es in einer oder zwei Stunden verdunstet sein, ohne einen Flocken zu hinterlassen. Andernfalls liegt eine verfälschte Waare vor. Bei einem mit 20 % Harzöl versetzten Terpenthinöl, ist das Ergebniss ganz unverkennbar, aber auch bei einer Verfälschung mit 5 % ist noch kein Irrthum möglich. In anderen zweifelhaften Fällen wird man 20 bis 30 Tropfen des fraglichen Oeles bis auf 6 bis 8 Tropfen verdunsten lassen und mit einem Tropfen des Rückstandes erfolgreiche Probe machen. Durch vergleichende Experimente soll man annähernd auch den Procentgehalt des Verfälschungsmittels bestimmen können. Mit der Anwendung von Wärme zur event. Verkürzung der Probe soll man aber vorsichtig sein.

Moschusersatz aus Terpenthinöl; von Fr. Valentiner [2]). Das Verfahren der Herstellung dieses künstlichen Moschus bildet den Inhalt einer Patentanmeldung. Nach Angabe der Patentschrift werden äquivalente Mengen von Terpenthinöl und Isobutylalkohol gemischt und nach und nach in die 5- bis 6fache Menge concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung eingetragen; nach Verlauf von 1 bis 2 Stunden wird das ganze Gemisch in die 5- bis 20fache Menge concentrirter, rauchender Salpetersäure unter Beobachtung der nöthigen Vorsicht gegeben und darauf in viel Wasser geschüttet; der gebildete Nitrokörper fällt in hellgelben Flocken aus, wird auf dem Filter gesammelt, gewaschen bis zur

1) Journ. de Pharm. et de Ch. 1891, 279 durch Apoth.-Ztg. 1891, 187.
2) Apoth.-Ztg. 1891, 340

neutralen Reaction. Nach dem Trocknen bildet der Körper ein hellgelbes Pulver, das stark nach Moschus riecht. Das Zwischenproduct aus Terpenthinöl, Isobutylalkohol und Schwefelsäure stellt, nachdem es mit H_2O abgeschieden ist, eine dicke, weissliche Masse dar, welche bei der Behandlung mit Wasserdampf eine Spur unangegriffenen Terpenthinöles und Alkohols ergab; der Rest ist nicht flüchtig. Ausser in Wasser ist derselbe in allen Lösungsmitteln löslich. Es lässt sich aber kein zur Analyse passendes Präparat daraus gewinnen: vermuthlich liegt eine dipentenartige Verbindung vor. Das Endproduct, der hellgelbe, nitrirte, nach Moschus riechende Körper ist in der Hauptsache wahrscheinlich eine Dinitroverbindung, mit etwas Mononitrosubstanz vermischt; beim Erwärmen auf ungefähr 70° C. schmelzend, stellt er nach dem Erkalten eine spröde, zerreibliche Masse dar.

Künstlicher Terpenthin. Der von E. Schaal in Feuerbach hergestellte künstliche Terpenthin enthält kein Terpenthinöl, ist hell, riecht schwach nach Terpenthin und hat die Consistenz des venetianischen Terpenthins sowie den Charakter einer Harzsäure. An der Luft erhärtet er nach längerem Stehen. Ausser in Natronlauge, Natriumcarbonat und Ammoniak löst sich der künstliche Terpenthin leicht in Aether, Benzin, Chloroform, absolutem Alkohol, Terpenthinöl und in fetten Oelen. Auch conc. Schwefelsäure löst ihn, bei Wasserzusatz scheidet sich gefärbtes Harz ab. Hoffmann[1]) hat versucht, diesen künstlichen von Terpenthinöl freien und daher nicht reizenden Terpenthin für medicinische Zwecke zu verwenden, und befriedigende Resultate erzielt. Es empfiehlt sich am meisten die Lösung in gleichen Theilen Aether, welcher ausserdem Antiseptica zugesetzt werden können. Nach dem Aufpinseln verdunstet der Aether, worauf der sich niederschlagende Terpenthin ein feines, gleichmässiges Deckmittel bildet. Durch Aufdrücken von Wundwatte wird ein einfacher antiseptischer Verband hergestellt. Innerlich erwies sich der künstliche Terpenthin selbst in hohen Gaben beim Hunde als ungiftig.

Wintergrünöl. Ueber dieses Oel macht Neumann-Wender[2]) folgende Angaben. Das natürliche, aus Gaultheria procumbens und Betula lenta gewonnene ätherische Oel ist wegen der damit vorgenommenen Verfälschungen in Misscredit gekommen, und man wendet sich immer mehr dem künstlichen Wintergrünöl zu, umsomehr, da es nicht schwer fällt, ein Ol. Gaultheriae artificiale zu erzeugen, welches sowohl rein als auch in alkoholischer Lösung einen mit dem natürlichen Oele vollkommen identischen Geruch besitzt. Das natürliche Oel besteht aus 90 % Salicylsäure-Methylester und 10 % eines nach Pfeffer riechenden Camphens, Gaultherilen genannt, welcher die Polarisationsebene nach links dreht. Diese Eigenschaft besitzt das künstliche Product, der reine Salicylsäure-Methylester, nicht. Infolge der Anwesenheit

1) Pharm. Centralh. 1891, 543.
2) Zeitschr. d. Allg. öster. Apoth.-Ver. 1891, 359.

eines Terpens giebt das natürliche Oel, wenn man einen Tropfen desselben in 1 cc Alkohol löst, mit 1 cc concentrirter H_2SO_4 und 2 Tropfen Furfurolwasser (0,5 : 100) beim Erwärmen über der Spiritusflamme eine tiefviolettbraune Färbung, die nach 24stündigem Stehen an Intensität zunimmt. Das künstliche Product giebt unter den gleichen Bedingungen eine schwach rosenrothe Färbung, welche nach 24 Stunden schwach rothviolett wird. Diese Reaction ist nur für reine Präparate gültig. — Zum Verfälschen des natürlichen wie künstlichen Oeles wird Sassafrasöl benutzt, welches daran erkannt werden kann, dass sich eine Mischung des Oeles mit gleichen Theilen concentrirter Salpetersäure dunkelroth färbt und zu einer dunkelrothen Harzmasse gesteht. Weitere Verfälschungen wurden ferner mit Petroleum beobachtet, welches sowohl den Siedepunct als auch das spec. Gewicht verändert. (Siedepunct des natürlichen Oeles 220 bis 222° C., spec. Gewicht 1,180. Siedepunct des künstlichen Oeles 219 bis 221° C., spec. Gewicht 1,870.) Zu Verfälschungen wird ferner verwendet Niobeöl, Benzoësäure-Methyläther, welcher ein spec. Gewicht von 1,095 besitzt und somit auch das spec. Gewicht des Wintergrünöles erniedrigen wird. Eine Methode, welche den Nachweis des reinen synthetischen Productes im natürlichen Oele ermöglicht, existirt nicht.

Schimmel & Co. [1]) weisen wiederholt darauf hin, dass das specifische Gewicht eines reinen Wintergrünöles nicht unter 1,180 liegen darf.

In amerikanischen pharmaceutischen Journalen wird neuerdings eine auf dem verschiedenen Lösungsvermögen von Fuchsin (Anilinroth) beruhende Probe zur Unterscheidung von natürlichem und synthetischem Wintergrün-Oel angegeben. Die grössere Löslichkeit von Fuchsin in künstlichem Wintergrün-Oel wird auf einen angeblichen Gehalt desselben an Methylalkohol zurückgeführt. Der Grund ist jedoch, wie Schimmel & Co. [2]) mittheilen, ein anderer: Fuchsin ist in Salicylsäuremethyläther löslich. Da nun das natürliche Oel ausser diesem Körper noch Terpen enthält, welches Fuchsin nicht auflöst, so ist das Lösungsvermögen des natürlichen Oeles ein geringeres als das des künstlichen. Der Unterschied ist jedoch nicht bedeutend genug, um darauf hin eine brauchbare Probe zur Unterscheidung beider Oele, geschweige denn zur Erkennung eines Gemisches von natürlichem mit künstlichem Oel gründen zu können. Nur Oele, die reichlich mit Petroleum, Kerosen, Paraffin-Oel oder Terpenthin-Oel verfälscht sind, werden ein merklich geringeres Lösungsvermögen für Fuchsin zeigen, müssten aber demnach für vorzügliche Oele angesehen werden. Hierdurch ist der Werth der Probe genügend gekennzeichnet. — Das natürliche Oel, d. h. das jetzige amerikanische Handelsproduct wird übrigens neuerdings nicht mehr aus Gaul-

1) Ber. von Schimmel & Co. 1891, April, 47.
2) Ber. von Schimmel & Co. 1891, Oct., 37.

theria procumbens, sondern aus dem Holz und der Rinde von Betula lenta gewonnen.

Ueber den *Nachweis von Salicylsäure im Salicylaldehyd und im Salicylsäuremethylester;* von A. Schneegans und J. E. Gerock [1]). Versetzt man 10 cc einer (2 %) Lösung von Salicylaldehyd mit Eisenchlorid (2 cc einer hundertfachen Verdünnung des officinellen Liquor), so wird beim Schütteln der Flüssigkeit mit 5 cc die eingetretene Violettfärbung derselben aufgehoben. Worauf diese Entfärbung beruht, konnte noch nicht festgestellt werden. — Setzt man nun aber zu der Mischung 0,0002 Salicylsäure, so entsteht eine trotz Schüttelns bleibende deutliche Violettfärbung. Es lässt sich also durch diese Reaction im künstlichen Wintergrünöl freie Säure nachweisen. Schüttelt man säurefreies Oel mit 500 Theilen Wasser und bringt 10 cc der trüben Mischung mit 1 cc der oben genannten Eisenchloridlösung zusammen, so wird die Färbung durch Schütteln mit 5 cc Chloroform verschwinden. Enthält das Oel aber in 500 Theilen nur 1 Theil freie Säure, so wird die Lösung eine auf weissem Untergrunde noch recht deutlich wahrnehmbare Violettfärbung zeigen.

Zimtöl. Schimmel & Co. [2]) fordern, dass das Cassiaöl nur unter Angabe des Aldehydgehalts in den Handel kommen und nach diesem beurtheilt und entsprechend bewerthet werden soll. — Ed. Hirschsohn (s. Jahresber. 1890, 363) suchte Art und Grösse der Zersetzungen zu ermitteln, welche das Cassia-Oel bei viele Stunden andauerndem Sieden unter theilweisem Rücklauf des Destillates in den Destillationskolben und unter Ueberhitzung des Oels erleidet. Dass unter diesen Umständen das Cassia-Oel tiefgreifende Zersetzungen erleiden muss, ist selbstverständlich und wird auch von Hirschsohn bestätigt. Zur Frage, ob nicht hiernach die von Schimmel & Co. empfohlene Destillationsprobe, aus der Grösse des Destillationsrückstandes gewisse Schlüsse auf die Beschaffenheit des Cassia-Oeles zu ziehen, hinfällig werde, bemerken dieselben, dass, wenn das Oel in der von ihnen angegebenen Weise destillirt wird, eine Controlbestimmung auch stets ein gleiches Resultat ergeben wird [3]); es konnte sogar festgestellt werden, dass eine Destillation mit Wasserdampf, von geringfügigen Unterschieden abgesehen, kein abweichendes Ergebniss lieferte; d. h. also Cassia-Oel erleidet bei dieser Destillationsprobe über freiem Feuer keine für die Bestimmung in's Gewicht fallende Zersetzungen. Uebrigens ist diese Destillationsmethode durchaus keine Sondermethode, vielmehr die allgemein übliche, nur mit dem

1) Journ. d. Pharm. f. Elsass-Lothringen durch Apoth.-Ztg. 1891, 637.
2) Ber. v. Schimmel & Co., April 1891, 9.
3) Wird nicht ein Liter-Kolben zur Destillation der vorgeschriebenen 50 g Oel verwendet, sondern ein entsprechend kleines Fractionskölbchen von der allgemein in analytischen Laboratorien angewandten Art, so ist auch die von Hirschsohn vorgeschlagene Vorsichtsmaassregel, das Kölbchen zur Erzielung einer schnelleren Destillation mit einem Wärmeschutzmittel zu umgeben, unnöthig.

kaum nothwendigen Zusatz „flott zu destilliren", während Hirschsohn die Destillation absichtlich so einrichtete, dass das Oel sich zersetzen musste.

Nach Schimmel & Co.[1]) kann man bei der *Bestimmung des Zimtaldehyds im Cassiaöl* (s. Jahresber. 1890, 364) durch eine kleine Abänderung des Verfahrens bedeutend schneller zum Ziele gelangen. Nachdem man aus der Pipette 10 cc Oel in das Kölbchen hat laufen lassen, erwärmt man auf dem Wasserbade, setzt aber dann nicht die ganze Menge Natriumbisulfitlösung auf einmal hinzu, sondern in kleinen Portionen, und wartet mit weiterem Zusatz bis jedesmal die anfangs feste Masse vollständig flüssig geworden ist. Verfährt man auf diese Weise, so ist die Bildung der flüssigen Verbindung des gesammten Zimtaldehyds mit Natriumbisulfit in 10—15 Minuten vollendet, wenn der Zimtaldehydgehalt des Oeles ein hoher war. Bei Anwesenheit grösserer Mengen nichtaldehydischer Bestandtheile nimmt die Bestimmung eine entsprechend längere Zeit in Anspruch.

Bezüglich der chemischen Vorgänge bei der Einwirkung von Alkalibisulfit auf Zimtaldehyd bestätigt Fr. Heusler[2]) die im Aprilbericht 1890 von Schimmel & Co. ausgesprochene Ansicht über den Verlauf der Reaction. Derselbe stellte das mit zwei Molekülen Wasser krystallisirende Kalisalz der sulfozimtaldehydschwefligen Säure $C_6H_5 - C_2H_3(SO_3K) . CH(OH)SO_3K + 2H_2O$ in reinem Zustande dar. Beim Kochen dieses Salzes mit verdünnter Schwefelsäure, wurde, unter Entweichen von schwefliger Säure, Zimtaldehydsulfonsäure $C_6H_5 - C_2H_3(SO_3H), CHO$ erhalten. Diese gab, mit Phenylhydrazin behandelt, das Phenylhydrazinsalz der Zimtaldehydrazonsulfonsäure. Aus letzterer wurde schliesslich das Hydrazon des Zimtaldehyds dargestellt.

Zimtblätteröl besteht nach E. Schmidt[3]) hauptsächlich aus Eugenol und Spuren von Zimtaldehyd und Terpenen; *Zimtwurzelöl* enthält grosse Mengen Eugenol, beträchtliche Mengen von Terpenen und von Safrol, Spuren Benzaldehyd.

Ueber *Bleigehalt des Zimtöls*, herrührend von den zum Versandt benutzten Bleigefässen, berichtete Ed. Hirschsohn[4]). Verf. hat eine ganze Reihe aus verschiedenen Fabriken und verschiedenen Jahren stammender Muster von Zimtöl auf Bleigehalt geprüft und in den meisten derselben — von 12 Proben in 11 — Blei nachgewiesen. Solange das Zimtöl in Bleigefässen in den Handel kommt, ist auf diese Verunreinigung zu prüfen und sollte in der Pharmacie nur ein rectificirtes Oel Verwendung finden. Um das Blei nachzuweisen, braucht man nur einige Tropfen des Oeles mit Schwefelwasserstoff zu schütteln, wonach bei einem bleihaltigen Oel sich die Tropfen je nach dem Bleigehalt roth bis schwarz färben.

---

1) Ber. v. Schimmel & Co. 1891, Oct., 9. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 1805. 3) Verhandl. d. Gesellsch. deutscher Naturforscher und Aerzte 1891, II, 183. 4) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1891, 790.

V. Kampherarten.

Zur *Kenntniss des Kamphers* lieferte E. Uhlhorn[1]) einen Beitrag, welcher sich mit der Frage beschäftigt, ob der Japankampher als ein Derivat des Cymols oder des Isocymols aufzufassen ist. Soweit die Beobachtungen des Verfassers reichen, ist Grund zur Annahme vorhanden, dass sich unter den Producten der Destillation des Kamphers mit Chlorzink ein Isopropylxylol befindet; ist das Auftreten desselben und ein demgemässes Fehlen des normalen Propylkohlenwasserstoffes endgültig nachgewiesen, so steht auch fest, dass der Kampher ein Derivat des Isocymols ist. Weitere Mittheilungen hierüber hat sich Verfasser vorbehalten.

Ueber das *hygroskopische Verhalten von Kampher und Thymol;* von G. Clautrian[2]). Errera gelangte bei physiologischen Untersuchungen zu dem Schlusse, dass Kampher eine relativ bedeutende, Thymol dagegen eine kaum merkliche Hygroskopicität besitze. Die von Clautrian ausgeführte experimentelle Untersuchung ergab die Richtigkeit obiger Annahme. Trockener Kampher condensirt zwar im allgemeinen nicht viel Wasser, er thut es aber mit einer solchen Kraft, dass er selbst in einem solchen Raume noch an Gewicht zunimmt, welcher nur sehr wenig Feuchtigkeit enthält.

Ueber *Darstellung von Kampher aus rechtsdrehendem, australischem Terpenthinöl* berichten J. E. Marsh und R. Stockdale[3]). Das Terpenthinöl wurde mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und aus Alkohol umkrystallisirt, das Hydrochlorid über mässig erhitztem Natronkalk destillirt, der gewonnene Kampher durch Schütteln mit starker Salzsäure in Kampherhydrochlorid übergeführt. Dieses gab mit Kaliumacetat und Eisessig erhitzt Borneolacetat, aus welchem durch Verseifen mit alkoholischem Kali Borneol gewonnen wurde. Nach einem zweiten Verfahren wird das Terpenhydrochlorid mit Kaliumacetat und Eisessig in geschlossenen Flaschen auf etwa 250° erhitzt, wobei eine hoch siedende Flüssigkeit gewonnen wird, welche bei der Verseifung Borneol liefert.

Zur *Herstellung von Kampherlösungen* für subcutane Injectionen empfiehlt C. Rosner[4]) die Verwendung von Paraffinum liquidum im Verhältniss von 2 g Kampher auf 8 g Paraffin, wovon 0,5—1 g = 0,1 bis 0,2 Kampher injicirt werden.

Durch *Einwirkung von Schwefelsäure auf Monochlorkampher* erhielt P. Cazeneuve[5]) eine neutrale Sulfonverbindung mit Phenolfunction, das Amethylkamphophenolsulfon $C_9H_{12}(SO_2)(OH)_2O$. Verf. hat nunmehr ein mit diesem Körper isomeres Säurephenol der Formel $C_{10}H_{12}(SO_2.OH)OH.O$, die *Amethylkamphophenolschwefelsäure* dargestellt. Dieselbe ist eine farblose, sirupöse,

1) Ph. Ztg. 1891, 36, 121.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 24, 2612.
3) durch Pharm. Post. 1891, 281.
4) durch Pharm. Centralh. 1891, 491.
5) durch Pharm. Post 1891, 433.

unkrystallisirbare, gleichzeitig sauer, bitter und adstringirend schmeckende, nach Gerbstofflösungen riechende Flüssigkeit, in Wasser, Weingeist und Aether löslich. Das in ihrer Lösung durch Baryumcarbonat erzeugte Baryumsalz giebt weiter mit Barytwasser versetzt ein unlösliches Baryumsalz, welches mit Essigsäureanhydrid gekocht, das Acetylderivat liefert. Die in Rede stehende Säure fällt Chinin, Cinchonin, Brucin und Strychnin aus ihren Salzlösungen, nicht aber Morphin. In der Siedehitze reducirt sie Gold- und Platinchlorid sowie ammoniakalisches Silbernitrat, fällt Leim und Barytwasser, Kalkwasser nicht.

Phenolkampher wird dargestellt durch 24stündiges Stehenlassen von 1 Th. Phenol mit 3 Th. Kampher. Cochran[1]) empfiehlt dasselbe mit Oel zu gleichen Theilen verdünnt als Antisepticum für Organismus und Instrumente. Phenolkampher mischt sich klar mit Alkohol, Aether, Benzin sowie vielen ätherischen Oelen und Fettkörpern. In Wasser und in Glycerin ist derselbe jedoch unlöslich. Menthol, Cocaïn, Salicylsäure, Jodoform, Chloralhydrat und Quecksilberchlorid lassen sich dem Phenolkampher incorporiren.

VI. Gerbstoffe.

Ueber die *Gerbstoffe der Algarobilla und der Myrobalanen;* von G. Zölffel. Um die chemische Natur des Gerbstoffes dieser chilenischen Hülsenfrucht, welche in ihrer Heimath in Folge ihres Gerbstoffgehaltes zum Gerben und zur Schwarzfärberei Verwendung findet, zu erforschen, lenkte Verfasser zunächst sein Augenmerk auf die Spaltungsproducte der Algarobillagerbstoffe. Zu diesem Zwecke wurden 2 kg der grobgepulverten Früchte einige Male mit Wasser ausgekocht und die auf 8 Liter eingeengten Auszüge unter Zusatz von 400 g englischer Schwefelsäure 6 Stunden lang auf freiem Feuer unter Ersatz des verdampfenden Wassers im Sieden erhalten. Nach Ablauf dieser Zeit hatte eine reichliche Ausscheidung von körnigen Massen (M) stattgefunden, die von der braun gefärbten Flüssigkeit durch Koliren getrennt wurden. Wurde nunmehr das Filtrat mit Aether geschüttelt und letzterer sodann durch Destillation entfernt, so resultirte schliesslich eine in Wasser leicht lösliche, krystallinische Masse von stark saurer Reaction, deren Reinigung in nachfolgender Weise gelang. Durch Digestion der wässerigen Lösung mit gereinigtem Thon und nachheriges Abfiltriren desselben konnte zunächst ein grosser Theil des Farbstoffs mechanisch entfernt werden. Hierauf wurde das Filtrat einer fractionirten Fällung mit Bleiacetat unterworfen und der auf diese Weise erzielte gereinigte Niederschlag in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Durch Ausschütteln des vom Schwefelwasserstoff befreiten Filtrates mit Aether wurde ein

1) Therap. Gazette 1891, 193 durch Pharm. Ztg. 1891, 247.
2) Arch. d. Pharm. 1891, 229, 123.

Product erhalten, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zuhülfenahme von Thierkohle weisse, seidenglänzende Nadeln ergab, die sowohl durch verschiedene Reactionen sowie Elementaranalyse als Gallussäure erkannt wurden. Aus den Mutterlaugen, welche bei der Reinigung dieser Säure resultirten, wurde ferner noch Oxalsäure gewonnen, deren Anwesenheit wohl kaum auf eine tiefer greifende Zersetzung des Gerbstoffs zurückzuführen ist, sondern vielmehr zu der Annahme veranlasst, dass dieselbe fertig gebildet in den Früchten sich vorfindet, welcher Umstand durch die von Hartwich in den Algarobillafrüchten nachgewiesenen Oxalatkrystalle eine Bestätigung findet. Da die von Zölffel isolirte Gallussäure in Bezug auf die Löslichkeit noch ein abweichendes Verhalten gegenüber der gewöhnlichen Gallussäure zeigte, so führte Verfasser dieselbe zur weiteren Identificirung durch Erhitzen im Schwefelsäurebade von 210—215° unter Durchleiten eines trockenen Kohlensäurestromes in bei 131° schmelzendes Pyrogallol über. Auch der vom Verfasser aus der Säure dargestellte Aethyläther lieferte einen weiteren Beleg; dass die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Algarobilla gebildete Säure mit der Gallussäure identisch ist. Ein Versuch, welcher den Beweis liefern sollte, ob die Säure als Spaltungsproduct des Gerbstoffs aufzufassen ist, oder ob sie präexistirend in den Früchten enthalten, lehrte, dass dieselbe nur als Spaltungsproduct anzusehen ist. Was nun die oben erwähnte, mit (M) bezeichnete körnige Masse anlangt, so liess deren Aeusseres Rufigallussäure oder Ellagsäure vermuthen. Durch wiederholtes Lösen dieses Productes in verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit Kohlensäure ergab sich ein Natriumsalz, das nach nochmaligem Lösen in Natronlauge auf Zusatz von Salzsäure sich als hell ledergelber Niederschlag abschied. Dieses aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehende Product kennzeichnete sich durch eine Reihe von Reactionen sowie die Elementaranalyse als Ellagsäure. Im Unterschied zu der von Schiff für diese Säure (lufttrocken) angeführten Formel $C_{14}H_8O_9 + H_2O$ fand Zölffel $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$. Zur Controle stellte Verfasser aus Gallussäureäthyläther die Ellagsäure dar und ermittelte für diese gleichfalls die Formel $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$. Die verschiedenen Versuche, welche vom Verfasser angestellt wurden, um die Frage zu entscheiden, ob der in den Früchten enthaltene Gerbstoff als ein Glykosid anzusprechen sei oder nicht, lehrte, dass der Gerbstoff Traubenzucker und zwar in glykosidischer Form enthält. Der zum Nachweis des Zuckers eingeschlagene Weg war folgender. Grob gepulvertes Material wurde mit alkoholhaltigem Aether ausgezogen, sodann der Auszug mit einem Drittel Volumen Wasser geschüttelt und die wässerige Lösung, welche nunmehr die Hauptmenge des Gerbstoffs enthielt, mit der zwanzigfachen Menge 2 %ig. Schwefelsäure eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und die noch warme Flüssigkeit mit Bleiessig im Ueberschuss versetzt. Nachdem der so entstandene Niederschlag durch Filtration getrennt war, wurde das

Filtrat mit den vereinigten Waschwässern mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, das Bleicarbonat abfiltrirt und das Filtrat schliesslich durch Eindunsten concentrirt. Es wurde so eine fast farblose Flüssigkeit erhalten, die alkalische Kupfer- und Silberlösung stark reducirte und die Polarisationsebene nach rechts drehte. Zur Charakterisirung des gefundenen Zuckers benutzte Verfasser die von Fischer angegebene Ueberführung in Osazone. Zu diesem Zwecke wurde der dickflüssige Abdampfrückstand mit salzsaurem Phenylhydrazin, essigsaurem Natrium und Wasser auf dem Dampfbade erhitzt. Die nach einigem Erhitzen sich ausscheidenden Nadeln schmolzen, nachdem sie aus Alkohol umkrystallisirt, bei 204—205°, entsprechend dem von Fischer dargestellten Glykosazon. Auch die Analyse bestätigte die dem Phenylglykosazon zukommende Formel $C_6H_{10}O_4(N_2HC_6H_5)_2$. Um nun eine Reinigung des Algarobillagerbstoffes, der in seinen Eigenschaften viel Uebereinstimmendes mit der Gerbsäure der Galläpfel sowie derjenigen der Dividivi und Myrobalanen zeigte, zu bewerkstelligen, wurde von Zölffel zunächst fractionirte Fällung mit Bleiessig versucht. Dieser jedoch sowie der weitere Versuch, den Gerbstoff nach Angaben von Löwe mittelst Chlornatrium und Essigäther zu reinigen, erwiesen sich insofern erfolglos, als stets Abscheidung von Ellagsäure stattfand. Zum Ziele führte schliesslich folgende Methode: Die grobgepulverten Früchte wurden mit 50 %ig. Alkohol extrahirt, das Extract bis zur Sirupconsistenz eingedampft, hierauf in Wasser eingetragen, wodurch Harz und Fett zur Abscheidung gelangten. Die vom Harz getrennte klare wässerige Lösung wurde nunmehr fractionirt mit Bleiacetat gefällt, und die mittleren Fällungen (die ersten und letzten Fractionen enthielten Oxalsäure und Gallussäure beigemengt) mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelblei lieferte schliesslich, nachdem der Schwefelwasserstoff durch Einleiten von CO_2, die Kohlensäure durch Erhitzen entfernt, und etwa noch beigemengte Gallussäure durch Aether entzogen war, auf Glasplatten bei einer 50° nicht überschreitenden Temperatur im Kohlensäurestrome zur Trockne gebracht, den Gerbstoff in Form von hellgelben Blättchen. Der so gewonnene Gerbstoff in 96 %ig. Alkohol gelöst, (10 g in etwa 18—20 cc Alkohol) konnte durch Zusatz von 3—4 cc Aether zunächst von anorganischen Bestandtheilen gereinigt werden, durch weiteren Zusatz des 20—30fachen Volumens Aether fiel dann der Gerbstoff in weissen, groben Flocken aus, die bei 50° getrocknet, ein blass citronengelbes Pulver darstellen. Die bei 100° getrocknete Substanz ergab bei der Elementaranalyse im Mittel 49,78 % C und 3,69 % H. Als Gallusgerbsäure war nach diesen Zahlen der Gerbstoff sicher nicht anzusprechen, schon mehr nähern sich dieselben jedoch den Werthen für die Ellaggengerbsäure, welche Löwe aus den Dividivischoten und Myrobalanen isolirt hat (C 49,7 %, 2,95 H), und der er die Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$ zuschreibt. Der Umstand jedoch, dass der Algarobillagerbstoff bei der Behandlung mit Schwefel-

säure neben Ellagsäure stets noch Gallussäure in constanter Menge lieferte, liess ein Gemisch zweier Gerbstoffe vermuthen. Da alle Versuche, die Ellagsäure durch Erhitzen mit Wasser aus dem Gerbstoff abzuscheiden und so die Digallussäure in reiner Form zu isoliren, scheiterten, konnte nur noch der umgekehrte Weg Aufklärung geben. Es wurde deshalb der mit Bleiacetat gereinigte Gerbstoff mit einer 3 %ig. Schwefelsäure 8 Stunden lang im Kochen erhalten, hierauf die Gallussäure ausgeäthert, und in der wässerigen Lösung die Schwefelsäure mit Barytwasser vorsichtig ausgefällt. Der schwefelsaure Baryt wurde filtrirt und das Filtrat mit Bleiacetat versetzt, das entstandene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und die so erhaltene Gerbstofflösung in der oben beschriebenen Weise behandelt. Es resultirte hierbei ein hellgelbes Pulver, das beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wohl Ellagsäure, zum Unterschied jedoch von dem ursprünglichen Gerbstoff keine Gallussäure mehr lieferte. Es war somit also der Nachweis geliefert, dass in den Algarobillafrüchten 2 Gerbstoffe neben einander existiren, von denen der eine das Glykosid der Gallusgerbsäure (8—10 %), der andere in grösserer Menge vorhandene eine Gerbsäure von der Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$, für welche Verfasser den Namen Ellaggensäure annimmt, darstellt. Um weiteren Aufschluss über die Constitution der vorliegenden Ellaggengerbsäure zu erlangen, führte Verfasser dieselbe durch Erhitzen mit Acetanhydrid in einer Druckflasche in ein Acetylderivat über und erhielt so ein grauweisses, in Wasser wenig lösliches, Alkohol, Essigäther und Aceton jedoch leicht lösliches Pulver, für welches eine Analyse sowie eine Acetylbestimmung die Formel $C_{14}H_5(C_2H_3O)_5O_{10}$ lieferte. Die vom Verfasser für die Ellaggengerbsäure aufgestellte Constitutionsformel lehnt sich an die der Digallussäure an, lässt sich vom Benzol ableiten und enthält Phenolhydroxyde (erkannt durch Reaction mit Eisenoxydsalzen). In der Pentaacetylverbindung erlischt der Phenolcharakter. Dass das Molekül der Ellaggensäure nicht analog dem der Digallussäure unter Wasseraufnahme in 2 Mol. Gallussäure sondern unter Wasserabspaltung in 1 Mol. Ellagsäure übergeht, findet gleichfalls in der von Zölffel aufgestellten Formel eine Erklärung.

Auch die Ellagsäure zog Verfasser in den Rahmen seiner Untersuchung und stellte aus ihr ein Tetraacetylderivat dar, dessen Constitution jedoch ebenso wie diejenige der Ellagsäure noch weiterer Aufklärung bedarf. Im Anschluss an die vorstehenden Untersuchungen prüfte nun Verfasser auch den Gerbstoff der Myrobalanen, indem er die obigen Methoden zu Grunde legte. Er fand hierbei, dass der in den Myrobalanen enthaltene Gerbstoff der gleiche ist, wie derjenige der Algarobilla, also ein Gemisch zweier Körper, von denen der eine das Glykosid der Digallussäure, der andere hingegen die Ellaggengerbsäure von der Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$ ist.

Die *Gerbsäure des Eichenholzes* hat nach C. Böttinger[1]) die Formel $C_{15}H_{12}O_9$. Er bezeichnet dieselbe als Quercinsäure. Behandelt man das Acetylderivat derselben mit Natriumamalgam, so erhält man folgende Reductionsproducte: 1. Einen Körper von der Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_7$ bezw. $C_{15}H_{16}O_6$, die Hydroquercinsäure; 2. eine Verbindung der Formel $C_5H_6O_2$, das Querlakton; 3. eine Säure, deren Calciumsalz den Calciumgehalt des trioxybuttersauren Calciums zeigt; 4. eine Substanz unbestimmter, sehr oxydabler Natur; 5. Spuren Gallussäure; 6. Essigsäure; 7. Oxalsäure; 8. Eichenholzgerbsäure. Die Hydroquercinsäure ist in kaltem Wasser wenig, ziemlich in heissem, leicht in selbst stark verdünnter Essigsäure löslich. Ihre Zusammensetzung wurde zu $C_{15}H_{18}O_7$ bestimmt, bei längerem Aufbewahren im Exsiccator spaltet sie jedoch Wasser ab und hat dann die Formel $C_{15}H_{16}O_6$. Das Querlakton, $C_5H_6O_2$, schmilzt in kochendem Wasser, löst sich aber nur wenig in demselben. Dagegen ist es leicht löslich in Essigäther, Alkohol und Aether. Von dem Querlakton wurde durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Ammoniak die oben unter 4. erwähnte, durch ihre grosse Oxydationsfähigkeit ausgezeichnete Substanz gewonnen. Verreibt man etwas derselben mit einigen Tropfen starken, wässerigen Ammoniaks im Dunkeln, so entsteht eine farblose, anscheinend krystallinische Masse, die sich im Sonnenlichte momentan intensiv röthet. Die übrigen, oben erwähnten Reductionsproducte sind bereits bekannt.

Zur *Bestimmung des Gerbstoffes in Rinden etc.;* von G. Meyer[2]). Die Fällung mit Kupferacetat giebt gute Resultate, wenn man heiss fällt, gleich filtrirt und heiss auswäscht, bei 110° trocknet, wägt, dann verascht und vom Gesammtniederschlage vier Fünftel des gefundenen Kupferoxyds abzieht. So erhält man den Gesammtgerbstoff, leimfällenden und nicht fällenden. — Zur Bestimmung der sich mit Leim verbindenden Gerbsäure verfährt man folgendermaassen: 20 g Rinde werden mit 200 und dann noch fünfmal mit 100 cc heissem Wasser je eine Viertelstunde digerirt und abfiltrirt. Die vereinigten Filtrate werden zu 1 L aufgefüllt. Daneben hat man eine Lösung von 1 g Tannin zu 500 cc und eine Leimlösung von 10 g Leim, 5 g Alaun und 10 g Borsäure auf 1 L, welche man zur besseren Conservirung noch mit etwa 20 cc Aether und etwas Chloroform schüttelt. Man nimmt nun 100 cc der frisch bereiteten obigen Gerbstofflösung, versetzt mit etwa 5 g Chlornatrium, erwärmt gelinde im Wasserbade auf etwa 40° und fügt allmälig 50 cc der Leimlösung hinzu unter langsamem Umrühren. Wenn der Niederschlag gut gefällt ist, filtrirt man gleich, wäscht mit Wasser von 50 bis 60° aus und trocknet bei 110°. In gleicher Weise werden 100 cc der obigen Tanninlösung behandelt. Nach dem Wägen berechnet man die gesuchten Gerbstoffprocente nach der Gleichung: $x:8,5 = Rn:Tn$,

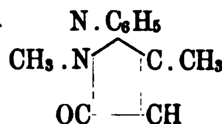
1) Liebig's Annal. d. Chem. 1891, 108.
2) Chem. Ztg. 1891, 1202.

wenn 85 % den Gehalt des Tannins, Rn den Rindenextractniederschlag und Tn den Tanninniederschlag bezeichnet.

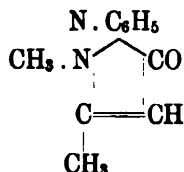
Kolorimetrische Bestimmung des Gerbstoffes in Rinden etc.; von Hinsdale [1]).

VII. Chinolinbasen.

Antipyrinsynthese. Das bei der Einwirkung von β-Brombuttersäure auf Phenylhydrazin entstehende hydrirte Phenylmethylpyrazolon (s. Jahresber. 1890, 397) giebt bei der Oxydation und darauffolgenden Methylirung eine Substanz, die in ihren Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem von Knorr dargestellten Antipyrin zeigt. Sie löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, leicht in Chloroform, heissem Benzol und Toluol, schwer in Aether. Sie bildet farblose, bei 113° schmelzende Krystalle. Mit Eisenchlorid reagirt sie in wässeriger Lösung in gleicher Weise, wie das Knorr'sche Antipyrin. Durch Natriumnitrit wird in verdünnter schwach saurer Lösung eine smaragdgrüne Färbung hervorgerufen. Die physiologische Untersuchung ergab die hervorragend antipyretische Wirkung des Phenyldimethylpyrazolons. Die anscheinend völlige Uebereinstimmung der auf verschiedene Weise dargestellten Phenyldimethylpyrazolone liess auf Identität derselben schliessen. Eingehendes Studium von Seiten L. Lederer [2]) der beiden Phenyldimethylpyrazolone hat jedoch diese Annahme als irrig erwiesen, da das aus Acetessigäther dargestellte Phenyldimethylpyrazolon (Knorr's Antipyrin) von dem aus Brombuttersäure erhaltenen zweifellos verschieden ist. Es kann mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, dass diesem isomeren Antipyrin die Constitutionsformel



zukommt, während das bisherige Antipyrin noch die Constitution



besitzt.

Ein *Verzeichniss derjenigen Arzneimittel, mit welchen Antipyrin Veränderungen hervorruft,* haben Millard und Campbell Stark [3]) zusammengestellt.

1) Amer. Journ. of Pharm. 1890 März; Rep. d. Pharmacie 1890, 144.
2) Chem.-Ztg. 1891, 15, 1831.
3) Pharm.-Ztg. 1891, 452; über die *Icompatibilität des Antipyrins mit*

Salipyrin Riedel. Nach einer Mittheilung der Firma J. D. Riedel stellt das jetzt im Handel erschienene Salipyrin (bekanntlich das salicylsaure Salz des Antipyrins, $C_{11}H_{12}N_2O.C_6H_4.OH.COOH$) ein weisses krystallinisches geruchloses Pulver von herb süsslichem Geschmacke dar. Zur Prüfung auf Reinheit genügt in der Regel die Bestimmung des Schmelzpunctes (91,5°). Ausserdem kann man noch eine gewogene Menge des Salipyrins mit Schwefelsäure in der Wärme zersetzen, die Salicylsäure mit Aether ausschütteln, und Gewicht sowie Schmelzpunct (156°) derselben bestimmen, worauf man der hinterbliebenen Antipyrinlösung, nachdem sie alkalisch gemacht worden ist, das Antipyrin mit Chloroform entzieht, und dessen Gewicht sowie Schmelzpunct (113°) bestimmt. Im Salipyrin sind 42,3 % Salicylsäure und 57,7 % Antipyrin enthalten.

Jodantipyrin, auch Jodopyrin genannt, ist ein Monojodsubstitutionsproduct des Antipyrins, von der Zusammmensetzung $C_{11}H_{11}JN_2O$. Es ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, krystallisirt in prismatischen Nadeln und ist völlig geschmacklos. Schmelzpunct 160°. In seiner Wirksamkeit soll es dem Antipyrin nicht nachstehen. Es bewirkt in Dosen von 0,5 bis 1,5 g eine Verminderung der Temperatur, welche von Schweisssecretion aber nicht von Collaps und Schüttelfrösten begleitet ist. Im Magen wird das Jodantipyrin in Jod und Antipyrin zerlegt, und beruht somit die therapeutische Wirksamkeit des Mittels auf einer Antipyrinwirkung einerseits und einer Jod- bezw. Jodidwirkung andererseits [1]).

Resopyrin wird nach M. Gaston [2]) erhalten, wenn man in eine wässerige Antipyrinlösung eine ebensolche Resorcinlösung eingiesst. Der sich sofort bildende schmierig weisse Niederschlag wird durch Wasseraufnahme nach und nach krystallinisch. R. ist geruchlos und geschmacklos, unlöslich in kaltem Wasser, Benzin, Terpenthinöl, Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol und gewässertem Aether. Es schmilzt bei 80°. Wenn eine Lösung in heissem Wasser langsam erkaltet, so scheidet sich der Körper in Tafeln ab, aus einer ganz concentrirten Lösung schiessen jedoch feine Nadeln aus, die sich zu sternförmigen Gebilden zusammensetzen. In einem Probierröhrchen erhitzt, stösst es weisse Dämpfe aus und destillirt bei 250° theilweise, zurück bleibt ein brenzliges Oel, das zuerst nach Benzin, dann nach Bittermandelöl riecht. Der Körper ist unter russiger Flamme brennbar und hinterlässt dabei einen kohligen Rückstand. Eine Lösung der Krystalle röthet Lackmus schwach. Der Körper löst sich leicht in kaustischem Alkali, auch in Salmiakgeist. Die Farbe dieser Lösungen geht nach und nach, am schnellsten die der Kalilösungen von schwach

---

Euphorin s. Pharm. Presse 1891, No. 11, 3 u. Repert. d. Pharmac 1892, 24; über *Antipyrin und Carbolsäure* von Julliard s. Pharm. Ztg. 1891, 363.

1) Prag. med. Wochenschr. 1891, No. 4 u. 5 durch Pharm. Ztg. 1891, 154.

2) Journ. de Pharmac. et de Chimie 1891, 282 durch Apoth.-Ztg. 1891, 167.

gelb in braungelb über. Mit Eisenchlorid entsteht eine braunrothe Lösung. Etwas anders lauten die Mittheilungen über diesen Körper von Roux[1]). Danach ist derselbe von, wenn auch sehr schwach, scharfem Geschmack und in reinem Aether schwer, in Aether-Alkohol, sowie in Alkohol leicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung lässt sich derselbe durch Wasserzusatz nicht niederschlagen. Mit Schwefelsäure giebt er eine orangerothe Färbung, mit Salpetersäure erst beim Erhitzen die Antipyrinreaction. Mit Liq. plumbi subacetici entsteht kein Niederschlag (während Resorcinlösungen gefällt werden), dagegen mit Schwefelsäure und Weinsteinsäure dieselbe Reaction, wie Resorcin. Mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung.

Andere Verbindungen von Antipyrin mit Phenolen beschreibt M. G. Barbey[2]).

Verbindungen des Naphtols mit Antipyrin. Während die Verbindung des α-Naphtols mit Antipyrin flüssig ist, ist die des β-Naphtols krystallinisch. Zu ihrer Darstellung löst man nach G. Patein[3]) 150 g β-Naphtol in 90 %ig. Alkohol und trägt in diese Lösung eine solche von 190 g Antipyrin in möglichst wenig Wasser unter fortwährendem Agitiren nach und nach ein. Die Flüssigkeit wird nach einigen Minuten viskös, bei fernerem Umrühren klärt sie sich, um nach ungefähr 10 Minuten sehr kleine Krystalle von β-Naphtolantipyrin abzusetzen, welches durch Umkrystallisiren aus 60 %ig. Alkohol in schönen, farblosen Krystallen, die bei 82 bis 83° C. schmelzen, erhalten wird. Die ätherischen und alkoholischen Lösungen werden auf Zusatz von kaltem Wasser in β-Naphtol und Antipyrin zerlegt. Zur Vermeidung dieser Zersetzung muss man Lösungen, wie 1 g β-Naphtolantipyrin, 25 g Alkohol von 90°, 40 g destillirten Wassers verschreiben.

Antipyrinvalerianat von M. Sochalzewski[4]), ein weisses krystallinisches Salz, leicht löslich in Wasser, soll bei wenig unangenehmem Geschmack wirksamer als reines Antipyrin sein.

Monochloralantipyrin. Demanda[5]) empfiehlt nachstehende Darstellungsweise für das Hypnal oder Trichloracetylphenyldimethylpyrazolon: 47 Th. Chloralhydrat werden in 50 Th. Wasser gelöst und mit 53 Th. Antipyrin, in der gleichen Quantität Wasser gelöst, gemischt. Aus der sich in 2 Schichten trennenden Flüssigkeit wird im Scheidetrichter die untere ölige Flüssigkeit von der darüber stehenden wässerigen getrennt und zur Krystallisation 24 Stunden beiseite gestellt. Die von der Mutterlauge befreiten Krystalle werden zwischen Fliesspapier und darauf über Schwefelsäure getrocknet.

Ueber Verbindungen von *Chloralhydrat mit Antipyrin* siehe die Mittheilungen von Reuter auf Seite 300.

---

1) Journ. de Pharmac. et de Chimie 1891, 282 durch Apoth.-Ztg. 1891, 167.
2) Bullet. commerc. 1891, 132. 3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1891, 3, 585. 4) Apoth.-Ztg. 1891, 56. 5) Rép. de Pharm. 1891, 107.

Ueber das *Verhalten von Antipyrin zu Quecksilberchlorid;* von W. Petsche[1]).

Darstellung von Dichinolylin-Derivaten. Nach dem den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[2]) in Elberfeld sub 55009 patentirten Verfahren wird m-Amidophenyl-p-methoxychinolin mit Acetessigester in der Kälte behandelt und durch nachheriges Erhitzen in ein Gemisch zweier isomerer Methoxy-oxymethyl-dichinolyline übergeführt. Dieselben lassen sich durch Ueberführen in ihre schwefelsauren Salze leicht trennen. Das durch Zinn und Salzsäure oder andere Reductionsmittel erhaltene Tetrahydroproduct der in heisser Schwefelsäure schwerer löslichen Verbindung, β-Basis genannt, soll bei Wechselfieber die gleichen physiologischen Eigenschaften wie Chinin zeigen, ohne dessen schädliche Nebenwirkungen zu äussern.

Ueber ein neues antipyretisch wirkendes Chinolinderivat, das *Ortho-Oxäthyl-ana-monacetylamido-Chinolin,* dessen Darstellung G. N. Vis[3]) in Freiburg i. B. zum Patent angemeldet hat, wird wie folgt berichtet: Das bekannte Ortho-Oxychinolin vom Schmelzpunct 76° giebt, mit Halogenäthyl und Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung gekocht, den von Fischer und Renouf dargestellten Ortho-Oxychinolinäthyläther vom Siedepunct 286°. Behandelt man diesen Aethyläther mit Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure, so entsteht neben einem in verdünnten Säuren unlöslichen Dinitroproduct ein Mononitro-Ortho-Oxäthylchinolin vom Schmelzp. 128°, in welchen nach Vis der Nitrogruppe die ana-Stellung zugeschrieben werden muss. Der Mononitroäther bildet, aus der Säurelösung mit Ammoniak gefällt, gelbe mikroskopische Nädelchen, welche in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich sind. Von säurehaltigem Wasser wird der Körper unter Salzbildung leicht gelöst. Der Mononitroäther liefert bei der Reduction z. B. mit Zinn und Salzsäure, das entsprechende Ortho-Oxäthyl-ana-Amidochinolin vom Schmelzpunct 80°. Dasselbe bildet gelbe Nädelchen, welche bei längerem Kochen mit Eisessig oder in Form des salzsauren Salzes mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in Ortho-Oxäthyl-ana-monoacetylamido-Chinolin übergeführt werden. Der Körper schmilzt bei 155°, löst sich leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem. Von Alkohol wird er sehr leicht aufgenommen, desgleichen von verdünnten Säuren.

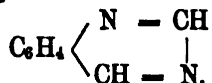
Darstellung von p-Methoxydioxydihydrochinolin. Unter No. 55119 wurden Alfred Einhorn[4]) in Aachen drei verschiedene Darstellungsarten der o-Nitro-m-methoxyphenylmilchsäure patentirt und gleichzeitig das Verfahren, aus dieser Verbindung durch Reduction das p-Methoxydioxydihydrochinolin zu gewinnen. Letzteres soll der Patentschrift zufolge als Antipyreticum, besonders bei Malaria-

---

1) Amer. Pharm. Rundsch. 1891, 34. 2) Pharm. Ztg. 1891, 98.
3) Pharm. Centralh. 1891, 433. 4) Pharm. Ztg. 1891, 115.

fieber von besserer Wirkung sein, als das als solches bisher bekannte Oxydihydrocarbostyril.

Weitere neue synthetische Arzneistoffe, das Phenyl-, Tolyl-, Anisyl- und Phenetyl-Dihydrochinazolin, werden, nach einem C. Paal[1]) patentirten Verfahren, durch Reduction von o-Nitrobenzylformanilid, o-Nitrobenzylformtoluid etc. dargestellt, indem sich zunächst als Zwischenproducte Amidoverbindungen bilden, welche unter freiwillig erfolgender Wasserabspaltung die entsprechenden Chinazolinderivate liefern. Die von Weddige „Chinazolin" genannte Verbindung, von welcher sich das Dihydrochinazolin ableitet, soll folgender Formel entsprechen:



VIII. Alkaloïde.

(Ueber verschiedene, hierunter nicht aufgeführte Alkaloïde ist bereits im Abschnitt „Pharmakognosie" berichtet worden.)

Spectroskopische Untersuchung der Farbenreactionen der Alkaloïde u. s. w.; von Oskar Masche[2]). Verf. stellte die Farbenreactionen der Alkaloïde auf Uhrgläsern an, vertheilte die Färbung durch Umrühren in der ganzen Flüssigkeit und brachte die Uhrgläser mit weisser Unterlage sofort unter das Mikroskop (von Seibert und Kraft in Wetzlar construirt). Verf. beschreibt die charakteristischen Spectralerscheinungen einer grossen Anzahl von Pflanzenbasen, welche in Absorptionsspectren bestehen und sich auszugsweise nicht wiedergeben lassen.

Ueber die *Anwendung des sulfoselenigsauren Ammoniums als Alkaloïdreagens;* von Ferreira da Silva[3]). Behufs Darstellung dieser bereits von Lafon erwähnten Selenverbindung löst man 1 g selenigsauren Ammoniums in 20 cc concentrirter Schwefelsäure. Diese Lösung giebt mit einer grossen Anzahl von Alkaloïden, namentlich mit den Opiumbasen, charakteristische Färbungen. Wir geben hier eine Auswahl der wichtigsten: Berberin. Zuerst gelbgrün, dann braun, am Rande rosa, in der Mitte violett; nach einer halben Stunde weinroth. — Brucin. Röthlich oder rosa, bald darauf blass-orangefarben; nach einer halben Stunde bernsteingelb ohne Niederschlag. — Curarin. Leicht veilchenblau, nach einiger Zeit röthlich. — Eserin. Citronengelb, bald orangefarben. — Morphin. Lebhaft blaugrün, nach einer halben Stunde hellkastanienbraun und ohne Niederschlag. Nach drei Stunden tiefkastanienbraun; kein rother Niederschlag. — Narkotin. Bläuliche, dann veilchenblaue und schliesslich röthliche Färbung; nach einer halben Stunde schön roth, kein Niederschlag. Nach drei Stunden war an einigen Puncten an der Oberfläche der

1) durch Pharm. Centralh. 1890, 623. 2) Chem. Centralbl. 1891, 1091. 3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1891, T. XXIV, 102.

Schale eine rothe Fällung zu bemerken. — Narceïn. Grüngelb, später bräunlich und nach einer halben Stunde röthlich werdend. Nach zwei bis drei Stunden ein sehr deutlicher rother Bodensatz. — Papaverin. Bläulich, später grünlich-gelb, blau-violett, fast roth werdend. Geringer bläulicher Bodensatz. — Solanin. Gelbgrün fast bräunlich. Nach einer halben Stunde hat sich ein rosafarbener Ring gebildet. Nach drei Stunden ist die Flüssigkeit violettroth. — Veratrin. Gelblich mit einem Stich ins Grüne, nach einer halben Stunde gelb. Nach drei Stunden ein rother Niederschlag. — Atropin, Cinchonin, Cinchonidin etc. geben keine Färbung. — Das Reagens dürfte namentlich für die Unterscheidung der Opiumalkaloïde von Bedeutung sein, zumal die beobachteten Färbungen etc. nicht auf blosse Reductionserscheinungen zurückgeführt werden müssen. — Zum Versuch schlägt Verf. enge Bechergläser vor, welche auf weissen Untergrund zu stellen sind, oder enge Porzellanschalen von 3 cm Durchmesser und 4 cc Inhalt.

Ueber die *therapeutische Anwendung der durch Mayer's Reagens mit Alkaloïden erhaltenen Niederschläge;* von C. J. H. Warden [1]). Die durch Kaliumquecksilberjodid in Alkaloïdlösungen bewirkten Niederschläge können unter Umständen bei einzelnen Leiden von grösserem therapeutischen Werthe sein, zumal bei solchen, wo eine directe Absorption in dem Magen nicht statt hat, die locale Wirkung auf den Magen jedoch geboten erscheint. Bekanntlich fällt Mayer's Reagens die Alkaloïde aus saurer Lösung, während die so entstandene Alkaloïdquecksilberjodidverbindung andererseits wieder durch Alkalien zersetzt wird. Es ist also auch möglich, dass sie durch den alkalischen Pankreassaft in das freie Alkaloïd und Quecksilberjodid gespalten wird und dadurch in den Eingeweiden die keimtötenden Eigenschaften des genannten Quecksilbersalzes sich zu entfalten vermögen. Verfasser hat diesen Gedankengang bei der Ipecacuanhawurzel in die Praxis übersetzt. Diese Droge wirkt bei Dysenterie an und für sich ungemein wohlthätig, diese Wirkung wird aber zu häufig dadurch annullirt, dass die Wurzel auch gleichzeitig Ekel und Erbrechen erregt. Warden folgerte nun, dass, wenn man die Absorption des Emetins, des wirkenden Princips der Wurzel, dessen Genuss gleichzeitig auch die erwähnten recht unangenehmen Nebenerscheinungen im Gefolge hat, im Magen verhindern könne, man auch dessen brechenerregende Eigenschaft ausschalte. Zu gleicher Zeit würde hiermit die Frage gelöst werden, ob die unangenehmen Nebenwirkungen unbedingt zur Erreichung des therapeutischen Effectes der Droge nöthig sind oder nicht. — Zur näheren Erforschung der berührten Frage erschöpfte Verfasser die Ipecacuanhawurzel mit 80 %ig. Alkohol, der mit 5 %ig. Essigsäure angesäuert war, destillirte dann den Alkohol ab, erhitzte das Extract einige Stunden lang über dem Wasserbade unter stetem Umrühren, verdünnte dann mit

1) Pharm. Journ. and Transact. 1891, 1087, 960.

durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser, gab zu der klaren filtrirten Flüssigkeit Mayer's Reagens in leichtem Ueberschuss, liess den wolkigen Niederschlag sich absetzen, wusch ihn mit Wasser nach, das eine geringe Menge Mayer's Reagens enthielt, und trocknete ihn zuerst bei gelinder Luftwärme, dann bei einer Temperatur von 140—180° F. in einem Luftstrom. — D. J. H. Walsh übernahm die therapeutische Prüfung, reichte den neuen Körper, mit Zucker vermischt, zunächst in 1 %ig., dann in 2 %ig. Pulver, steigerte allmählich die Dosen, dass schliesslich 40 grains 2 %ig. Pulvers binnen 24 Stunden genommen wurden. Entspricht, wie angenommen wird, die Emetinquecksilberjodidverbindung der Formel $C_{20}H_{30}N_2O_5HgJ_2$, so hat der Patient dann 0,45 grain Quecksilberjodid und 0,35 grain Emetin genommen. Die therapeutischen Resultate waren recht befriedigend, in keinem Falle stellten sich Zeichen von Ekel und Erbrechen ein. Man hat vorgeschlagen, auch die Wirkung von Chininquecksilberjodid gegen Typhus zu erproben und hofft gerade gute Resultate durch die antibacterielle Wirkung des sich in den Eingeweiden abspaltenden Quecksilberjodids.

Ueber die mikrochemische Unterscheidung der Alkaloïde und der Proteïnsubstanzen; von L. Erréra[1]). Die Localisation der Alkaloïde mit charakteristischen und speciellen Reactionen ist leicht festzustellen. Schwieriger ist dieses jedoch, wenn solche nicht erhalten werden und nur die allgemeinen Reagentien angewendet werden können, welche (besonders Jod) ausser gewissen Aminen und Glykosiden auch die meisten Proteïnsubstanzen ausfällen. Dann müssen noch Lösungsmittel vorher angewendet werden nach der Erfahrung, dass die sauren Salze der Alkaloïde in Alkohol löslich, die Proteïnsubstanzen dagegen unlöslich sind. (Das Glutenfibrin ist allerdings etwas in Alkohol löslich, aber nicht, wenn es in intakten Zellen vorhanden ist.) Als bestes Mittel zur Extraction der Alkaloïde eignet sich „Weinsäurealkohol“ (1 g krystallisirter Weinsäure in 20 cc absoluten Alkohols gelöst). Selbiger tötet sowohl das Protoplasma und fällt die Proteïnsubstanzen aus, als auch neutralisirt er etwa vorhandene alkalische Salze. Absoluter oder mit Salzsäure angesäuerter Alkohol ist weniger vortheilhaft zu verwenden, da der erstere die Alkaloïde nicht so gut löst, der letztere das Eiweiss nicht vollständig ausfällt. Von den Geweben, in denen die allgemeinen Reagentien Niederschläge gegeben haben, werden so dicke Schnitte gemacht, dass wenigstens eine Lage unverletzter Zellen vorhanden ist. Dieselben behandelt man mit Weinsäurealkohol, je nach der Dicke und Permeabilität der Membran ½ bis ein oder 24 Stunden lang. Nachdem sie von Zeit zu Zeit geprüft sind, werden sie mit destillirtem Wasser abgespült, und man lässt dann die allgemeinen Reagentien (Jod-Jodkalium,

1) Annalen de la Soc. belge de microsc. d. Bot. Centralbl. 1891, XLVI, 225.

Kaliumquecksilberjodid, Phosphormolybdänsäure u. s. w.) einwirken. Bei Gegenwart von Alkaloïden werden dieselben von dem Weinsäurealkohol gelöst, und die allgemeinen Reactionen treten nicht mehr ein, die Proteïnsubstanzen hingegen bleiben in den Zellen und geben Färbungen wie vorher. Im letzteren Fall lässt sich auch mit Millon's Reagens das Eiweiss speciell nachweisen, eine Reaction, die nach jener vorausgegangenen Behandlung der Schnitte einen unbestreitbaren Werth für den Eiweissnachweis besitzt. Auf diese Weise kommt man in den weitaus meisten Fällen zu sicheren Resultaten.

Ammonium-Diaminchromrhodanid, eine von Reinecke dargestellte Verbindung, ist nach O. Christensen ein allgemeines Fällungsmittel für die wesentlichsten stickstoffhaltigen organischen Basen (auch für die Alkaloïde); die entstehenden Verbindungen besitzen eine sehr constante Zusammensetzung. Christensen hat, wie mitgetheilt wird [1]), für diese Verbindung eine leichte Darstellungsmethode angegeben, welche aber ebenda nicht mitgetheilt wird. Die Darstellungsmethode von Reinecke und Morland ist Beilstein, 2. Aufl. 1. Bd. 1011 angeführt.

Aconitin. Krystallisirtes Aconitin erhielten W. R. Dunstan und W. H. Jnce [2]) durch Extraction der Wurzel von Aconitum Napellus mittels Amylalkohol; dasselbe besteht aus gelblichen, nicht sehr deutlichen, bei 188,4° schmelzenden Krystallen, die mit einer gummiähnlichen amorphen Base verunreinigt sind. Die Verbrennung ergab zu der Formel $C_{33}H_{43}NO_{12}$ stimmende Werthe. Das durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Alkohol und Aether erhaltene reine Alkaloïd krystallisirt in tafelförmigen, dem rhombischen System angehörigen Prismen, die in Wasser und Petroleumäther kaum, in Aether und Alkohol leichter und in Benzol und Chloroform sehr leicht löslich sind und bei 188,5° (korr.) schmelzen. Entgegen früheren Angaben anderer Forscher fanden die Verfasser das Aconitin linksdrehend, die wässerige Lösung des Hydrobromids ist gleich $[\alpha]_D$ — 30,47°. Die Analyse des reinen Alkaloïds stimmte mit der Formel $C_{33}H_{45}NO_{12}$. Es bildet 2 Goldchloride, das eine von der Formel $C_{33}H_{45}NO_{12}HAuCl_4$, bei 135,5° (korr.) schmelzend, das andere basische, bei 129° (korr.) schmelzend. Durch längeres Erhitzen auf Schmelztemperatur verwandelt sich das Alkaloïd nach und nach in eine unkrystallinische Base, das *Aconin*, welches auch durch fortgesetztes Kochen der wässerigen Lösung, namentlich bei Gegenwart von Alkali entsteht. Erhitzt man Aconitin mit gesättigter, wässeriger Weinsteinsäurelösung in zugeschmolzenem Glasrohre, so erhält man das bei 186,5° (korr.) schmelzende *Dehydroaconitin* oder *Apoaconitin* von der Formel $C_{33}H_{43}NO_{11}$, das drei Goldsalze bildet. Das bei 141° (korr.) schmelzende $C_{33}H_{43}NO_{11}HAuCl_4$ bildet, aus wässerigem Alkohol krystallirt, das bei 129° (korr.) schmelzende,

1) Chem. Ztg. 1890, 1695; Pharm. Centralh. 1891, 274.
2) Pharm. Journ. and Transact. 1891, 1082, 857.

mit dem Aconitingoldchlorid isomere und in dieses leicht übergehende Hydrat, $C_{33}H_{43}NO_{11}HAuCl_4 . H_2O$. Durch fortgesetztes Erhitzen von Aconitin und Wasser in zugeschmolzener Röhre erhält man neben Benzoesäure eine amorphe Base, die wahrscheinlich mit Aconin identisch ist. Sie bildet sich neben einer harzigen Masse auch durch Erhitzen des Aconitins mit einem Alkali, bildet aber keine krystallinischen Salze. Das amorphe Goldsalz hat die Zusammensetzung $C_{26}H_{41}NO_{11}HAuCl_4$, wonach die Base = $C_{26}H_{41}NO_{11}$ ist.

Untersuchungen über Aconitum und Aconitine haben E. Richards und F. A. Rogers[1]) angestellt. Betupft man einen an frischer Wurzel von Aconitum Napellus gemachten Querschnitt mit Mayer's Reagens, so werden Cambium, Gefässbündel und in etwas geringerem Grade auch die Siebröhren gelb bis dunkelbraun gefärbt; die übrigen Theile der Wurzel bleiben ungefärbt. Gelöstes phosphormolybdänsaures Natrium färbt die ersteren Theile dunkelblau, die letzteren werden ebenfalls nicht gefärbt. Hiernach findet sich das Aconitin nur in jenen, dem Cambium, den Gefässbündeln und den Siebröhren. Verschieden in ihrer krystallinischen Struktur verhalten sich die aus Aconitum Napellus, Aconitum ferox und den japanischen Knollen hergestellten Aconitine. Das Napellusaconitin krystallisirt in dünnen, flachen, an den Enden zugespitzten Prismen, das Feroxaconitin zeigt keine bestimmte Krystallstruktur, das aus japanischer Wurzel bildet lange säulenförmige Krystalle. Um das Napellusalkaloïd darzustellen, macerirten die Verfasser zerstossene Aconitwurzel 3 bis 4 Tage lang mit Amylalkohol, perkolirten, wuschen mit sehr verdünnter Schwefelsäure aus, entfernten durch Ausschütteln mit Methyläther vom spec. Gewicht 0,730 das Fuselöl und fällten nach kurzem Erwärmen über dem Wasserbad das Alkaloïd mit Sodalösung, pressten den erhaltenen, nahezu weissen Niederschlag, trockneten ihn bei gewöhnlicher Temperatur, kochten ihn mit trockenem Aether, worauf dann das Aconitin aus der erkalteten und filtrirten Lösung auskrystallisirte. Die physiologischen Versuche, die mit dem so dargestellten Aconitin, mit amorphem Handelsaconitin, mit Aconitin. nitricum, mit dem aus dem Nitrat dargestellten reinen Alkaloïd und mit solchem aus japanischer Droge angestellt wurden, ergaben, dass bei gleicher Dosis (1 mg auf das Kilo Körpergewicht von einem Kaninchen) durch ersteres der Tod in 56 Minuten eintrat, das zweite gar keine Wirkung hervorbrachte, durch das dritte der Tod in 12, durch das vierte in 9 und durch das sogenannte Japaconitin in 75 Minuten erfolgte. Hiernach besitzt also das aus dem Nitrat dargestellte Alkaloïd die grösste toxische Wirkung, sie ist 6 mal so gross als die des direct aus der Rohdroge erhaltenen Alkaloïds, und lässt dieser Umstand die Vermuthung zu, dass die Salpetersäure eine constitutionelle Aenderung des Aconitins hervorzurufen im Stande

1) The Chem. and Drugg. 1891, 205 u. 242.

ist, zumal das Nitrat eine fast ebenso mächtige Toxicität entfaltet als das aus ihm erhaltene Reinaconitin. Dieses nennen die Verfasser *β-Aconitin*. Dasselbe besitzt einen Schmelzpunct von 178 bis 180° C., das direct aus der Droge erhaltene α-Aconitin einen solchen von 182 bis 184° C. (corr.). Ersteres sintert bei 175° C. zusammen, wird über 180° schaumig, braun, ölig und zersetzt sich. Sein Nitrat schwärzt sich bei 185°, zersetzt sich bei 195° C. Gegenüber der seither gangbaren Aconitinformel $C_{33}H_{43}NO_{12}$ stellen Verfasser die Formel: $C_{33}H_{43}N_2O_{12}$ auf. Trockene japanische Aconitwurzel enthält 0,57% α-Aconitin, trockene Wurzel von Aconitum Napellus 0,14%, während nach Ransom frische Droge (Aconitum Napellus) 0,71% Alkaloïd enthält, letzteren Gehalt erhielten Richards und Ashley auch aus frischer, wilder, wie im botanischen Garten gewachsener Wurzel. Das aus wilder Droge erhaltene Alkaloïd scheint jedoch von grösserer Krystallfähigkeit zu sein. — Die Wurzeln wurden im Frühjahr vor der Blüthe gesammelt. Von den mit ihm vergesellschafteten Aconitvarietäten unterscheidet sich Aconitum Napellus durch seine Blätter, dieselben bilden, wenn der Stengel 6 bis 8 Zoll hoch ist, einen dichten Büschel, die einzelnen Blattabschnitte stehen ausgebreitet, ihre Enden sind etwas herunterhängend. Die jungen Blätter von Aconitum variegatum, paniculatum sind steifer, ihre Abschnitte stehen gedrängter und ihre Enden sind nicht herabhängend.

Aconitinnitrate des Handels wurden von W. J. Schröder[1]) auf ihre Giftigkeit geprüft. Verf. untersuchte zwei verschiedene Präparate von Friedländer, wovon das zweite bei der Anwendung als Heilmittel Veranlassung zu einer beginnenden Intoxikation gegeben hatte, und zwei Präparate von Trommsdorff, ein amorphes und ein mehr oder weniger krystallinisches, farbloses Präparat. Wenn man die Wirksamkeit des ersten Friedländer'schen Präparates = 1 setzt, so ist nach Verfasser die Wirksamkeit der übrigen genannten Präparate resp. 15, 37,5 und 100. Diese Zahlen wurden aus physiologischen Experimenten an Fröschen festgestellt. Die vier genannten Sorten gaben fast genau dieselben Identitätsreactionen und konnten also dadurch nicht unterschieden werden.

Winke für die Prüfung der Aconitpräparate; von A. H. Allen[2]).

Amaryllin, das Alkaloïd von Amaryllis formosissima und *Bellamarin* aus A. Belladonna, s. S. 23.

H. Beckurts und P. Nehring[3]) berichten über die Bestandtheile der *Angosturarinde, der Rinde von Cusparia trifoliata Engler*. Nach einer kurzen Angabe über die bei der Untersuchung dieser Rinde von den verschiedenen Forschern erhaltenen Ergebnisse theilen die Verfasser den von ihnen als zweckmässig

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chem. en Toxicol. 1891, 3, 152.
2) The Analyst. 1891, Vol. XVI. No. 186, 185.
3) Arch. Pharm. 1891, 229, 591.

erprobten Weg zur Erlangung der einzelnen Bestandtheile der Rinde mit. Schon durch Ausziehen der grob gepulverten Rinde mit kaltem Aether ging die Hauptmenge der Alkaloïde in Lösung, durch Behandeln der in Aether unlöslichen Antheile mit kaltem Alkohol wurde eine weitere Menge der Alkaloïde sowie ein Bitterstoff entzogen, während ein auf Zusatz von Ammoniak blaue Fluorescenz veranlassender Körper der von Alkaloïd und Bitterstoff befreiten Rinde durch Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser entzogen werden konnte. Um zunächst die in Aether löslichen Alkaloïde der Angosturarinde zu entziehen, wurden 30 kg der grobgepulverten Rinde in einem gut verschliessbaren Percolator nach und nach mit 75 kg Aether behandelt, die ätherischen Auszüge bis zu einem dünnen Extract vom Aether befreit und dieses zur Trennung von vorhandenem Wachs und ätherischem Oele wiederholt mit der dreissigfachen Menge schwefelsäurehaltigen Wassers geschüttelt, wobei die Abscheidung eines grünlich gelben Salzes erfolgte, während das ätherische Oel wesentlich in der Aetherlösung verblieb. Das grünlich-gelb gefärbte Alkaloïdsalz wurde nunmehr gesammelt, bei 40° getrocknet und durch Waschen mit Aether von etwa anhaftendem Oele befreit, das wässerige Filtrat vom Alkaloïdsalz bei der gleichen Temperatur so lange erwärmt, bis aller in demselben gelöste Aether verdunstet war, und das hierdurch abgeschiedene Oel durch Filtration durch ein mit Wasser benetztes Filter zurückgehalten. Die so gereinigte Alkaloïdlösung ergab alsdann nach dem Alkalisiren mit Natriumcarbonatlösung eine starke, graue, milchige Fällung, die nach 24 Stunden sich am Boden und an den Wandungen der Gefässe als röthlich braune Masse unter einer fast farblosen, nur geringe Mengen des Alkaloïdes enthaltenden Flüssigkeit absetzte. Nachdem die ausgeschiedenen Basen mit Wasser gewaschen und bei mässiger Temperatur von Wasser befreit waren, wurden sie in Petroläther vom Siedepunct 45—60° gelöst und in grossen Bechergläsern resp. flachen Glasschalen der freiwilligen Verdunstung überlassen. Hierbei schieden sich die Alkaloïde anfangs als harzige oder ölige Substanzen ab und waren nur durch wiederholtes Abgiessen der über den öligen Ausscheidungen verbleibenden Lösung sowie freiwilliges Verdunsten derselben als nadelige Krystalle zu erhalten. Durch erneutes Auflösen der öligen Massen in Ligroin und Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur unter Entfernung der abermals abgeschiedenen öligen Producte konnte so nach höchst mühseliger Arbeit der grösste Theil der Basen in krystallinischem Zustande erhalten werden, während allerdings ein nicht unwesentlicher Theil als gefärbtes Oel verblieb. Es resultirten auf die Weise nacheinander Krystalle vom Schmelzpuncte 104—108°, 90—106°, 84—90° und 74—80° und zuletzt 107—115°. Durch weitere fractionirte Krystallisation aus Ligroinlösung wurden vier verschiedene Basen vom Schmelzpuncte 79°, 89°, 111° und 115° isolirt, welche Verfasser, zum Theil in Uebereinstimmung mit

früheren Forschern, *Cusparin* (89°), *Galipin* (115,5), *Cusparidin* (79°) und *Galipidin* (111°) benannten. Bei der Reindarstellung dieser genannten Alkaloïde stellten sich verschiedene Schwierigkeiten in den Weg, so ergab z. B. der bei 71—80° schmelzende Antheil bei fractionirter Krystallisation aus Ligroin immer wieder ein bei 78—84° schmelzendes Gemenge, das nur durch fractionirte Krystallisation des schwefelsauren Salzes in eine gelbgrüne, eine zeisiggelbe, eine gelblich weisse und eine hochgelb gefärbte Fraction getrennt werden konnte. Die gelbgrünen Krystalle bestanden aus einem Gemenge von Cusparidin und Cusparinsulfat, die zeisiggelben aus Cusparidin und Galipin- mit wenig Cusparinsulfat, die dritte Krystallisation bestand nur aus Cusparinsulfat und schliesslich die vierte und letzte aus Galipin- mit wenig Cusparinsulfat. Durch Zerlegen mit Ammoniak wurden aus den Salzen die freien Basen erhalten, die nunmehr leichter durch Ligroin zu trennen waren. Das beim Ausschütteln des ätherischen Extractes mit schwefelsäurehaltigem Wasser erhaltene gelbgrün gefärbte Salz wurde in wässeriger Lösung mit Natriumcarbonat zerlegt und das abgeschiedene getrocknete Alkaloïd nach dem Auflösen in erwärmtem Ligroin in Petroläther filtrirt. Nach wochenlangem Stehen konnte so ein bei 89° schmelzendes Alkaloïd erhalten werden. Die Gesammtmenge der beim Ausziehen der Rinde mit Aether erzielten rohen Basen betrug 424 g, wovon allerdings nur die Hälfte in krystallinischen Zustand übergeführt werden konnte. Dem alkoholischen Extracte konnten durch Aether dieselben Alkaloïde entzogen werden, während der in Aether unlösliche Antheil des spirituösen Auszuges zur Isolirung des Bitterstoffs Verwendung fand. Für das bereits von Körner und Böhringer aus der Angosturarinde durch Extraction mit Aether isolirte Galipin ermittelten Beckurts und Nehring die Zusammensetzung $C_{20}H_{21}NO_3$, welche Formel auch die erstgenannten Forscher für das Alkaloïd aufgestellt hatten. Das reine, in feinen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Galipin vom Schmelzpuncte 115,5° ist in Weingeist, Chloroform, Aceton und Benzol sehr leicht, in Aether leicht und in Petroläther schwer löslich und liefert mit Säuren hochgelb gefärbte Salze. Gegen Alkaloïdreagentien zeigte es folgendes Verhalten: Gelbe Fällung bei Anwendung von Phosphormolybdänsäure, Quecksilberjodidjodkalium, Gerbsäure, Quecksilberchlorid, Phosphorwolframsäure, Platinchlorid, Pikrinsäure und chromsaurem Kalium, braungelbe Fällung erzeugt es mit Wismuthjodidjodkalium, eine blauweisse mit Ferrocyankalium, eine braune mit Goldchlorid, während es durch Jodkalium braunroth gefällt wird. Schwefelammonium und Zinnchlorür geben einen weissen Niederschlag; concentrirte Schwefelsäure löst das Galipin mit gelber, bald verschwindender Färbung, titanhaltige Schwefelsäure giebt eine gelb gefärbte Lösung, aus der sich nach kurzem ein weisslich gelber Niederschlag beim Verdünnen mit Wasser absetzt. Dem Kaliumdichromat und Schwefelsäure gegenüber zeigt das Alkaloïd ein

dem Strychnin ähnliches Verhalten (es entstehen hierbei bläuliche Streifen, die schnell in gelbliches Grün übergehen) während rauchende Salpetersäure eine anhaltend gelbe Färbung hervorruft. Zur Darstellung des salzsauren Salzes $C_{20}H_{21}NO_3HCl + 4H_2O$ wurde fein geriebenes Galipin in Wasser suspendirt und unter Erwärmen Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction zugefügt. Die beim Erkalten der Lösung ausgeschiedenen Krystalle bildeten schön glänzende, gelbe Blättchen. In analoger Weise wurde das bromwasserstoffsaure Salz $C_{20}H_{21}NO_3 . HBr$ erhalten. Ein saures schwefelsaures Salz von der Formel $C_{20}H_{21}NO_3 . H_2SO_4$ ergab sich, wenn die schwefelsaure Lösung bis zur Sirupdicke eingedunstet und dann mit Aetheralkohol überschichtet wurde. Von weiteren Derivaten wurde das Platindoppelsalz $(C_{20}H_{21}NO_3HCl)_2PtCl_4$ (Schmp. 174—175°) das Golddoppelsalz $C_{20}H_{21} . NO_3 . HCl . AuCl_3$ (Schmp. 175—176°) sowie durch Einschliessen des Galipin mit der fünffachen Menge Methyljodid und 6stündiges Erhitzen auf 115° das bei 146° schmelzende Galipinmethyljodid $(C_{20}H_{21}NO_3)CH_3J$ dargestellt. Das zweite von den Verfassern isolirte Alkaloïd, das Galipidin vom Schmelzpuncte 111° bildet länglich rhombische, zu seidenglänzenden Blättchen vereinigte Krystalle von der Zusammensetzung $C_{19}H_{19}NO_3$. Mit Säuren liefert es schwach gelb gefärbte Salze und zeigt nachfolgende Alkaloïdreactionen. Gelblichweisse Fällung: Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Gerbsäure, Kaliumcadmiumjodid und Quecksilberchlorid, gelbe Fällung Pikrinsäure, chromsaures Kalium, Platinchlorid, braungelbe Fällung Wismuthjodidjodkalium, braune Fällung Goldchlorid, bläulichweisse Fällung Ferrocyankalium. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Alkaloïd mit gelber, von titanhaltiger Schwefelsäure mit braunrother Farbe gelöst, von Salpetersäure mit gelber Farbe. Von Salzen wurden dargestellt und untersucht das salzsaure Salz $C_{19}H_{19}NO_3 . HCl + 3H_2O$, das bromwasserstoffsaure Salz $C_{19}H_{19} . NO_3 . HBr$, ferner das bei 167° schmelzende Golddoppelsalz $C_{19}H_{19}NO_3 . HCl . AuCl_3$ sowie das Platindoppelsalz $(C_{19}H_{19}NO_3 . HCl)_2PtCl_4$ vom Schmelzpuncte 182°; von einem Galipidinmethyljodid konnte nur eine geringe bei 142° schmelzende Menge erhalten werden. Das Cusparin, für welches Beckurts und Nehring den Schmelzpunct 89° fanden, während Körner und Böhringer, die das Alkaloïd schon aus der Angosturarinde erhalten hatten, dafür 92° angeben, ist in Folge der Schwerlöslichkeit seiner Salze leicht von den übrigen Alkaloïden zu trennen. Es krystallisirt aus Petroläther in compacten, warzenförmigen Gebilden, ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol, Aether, schwerer löslich in Ligroin und Petroläther und liefert mit Säuren weisse Salze, die in Wasser schwer, leichter in Weingeist sich lösen. Das Cusparin entspricht der Formel $C_{20}H_{19}NO_3$ und giebt folgende Alkaloïdreactionen. Eine weisse Fällung — Phosphormolybdänsäure, Quecksilberjodidjodkalium, Gerbsäure, Quecksilberchlorid, Phosphorwolframsäure, gelbe Fällung — Platinchlorid, Pikrinsäure, chromsaures Kali, braune Fällung — Wismuth-

jodidjodkalium, gelbbraune Fällung — Goldchlorid, blauweisse Fällung — Ferrocyankalium, gelbrothe Fällung — Jodjodkalium. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Alkaloïd mit schmutzig rother, bald kirschroth werdender Farbe gelöst, nach 10 Minuten am Rande der Flüssigkeit eine grünlich gelbe Zone gebend, in titansäurehaltiger Schwefelsäure löst es sich mit röthlich brauner, in rauchender Salpetersäure mit gelber Farbe auf. Von Salzen stellten die Verfasser das salzsaure Salz $C_{20}H_{19}NO.HCl + 3H_2O$, das bromwasserstoffsaure Salz $C_{20}H_{19}NO_3.HBr$, das schwefelsaure Cusparin $(C_{20}H_{19}NO_3)H_2SO_4 + 7H_2O$, ein bei 179° schmelzendes Platindoppelsalz $(C_{20}H_{19}NO_3.HCl)_2PtCl_4$ sowie ein Golddoppelsalz $C_{20}H_{19}.NO_3HCl.AuCl_3$ vom Schmelzpuncte 165° dar, während sie durch Erhitzen von Cusparin mit Methyljodid im eingeschlossenen Rohr auf 100° zu einem bei 186° schmelzenden Methyljodidderivat gelangten, dessen Jodgehalt annähernd auf die Formel $C_{20}H_{19}.NO_3.CH_3J$ stimmt. Die von den Verfassern als *Kusparidin* bezeichnete Base schmilzt bei 78°, ist leicht löslich in Chloroform, Weingeist, Aether und Essigäther, weniger leicht in Ligroin und Petroleumäther. Die Salze bilden meist feine Nadeln, sind leichter löslich als die des Kusparins, schwerer als die des Galipins und Galipidins. Das Verhalten der Base gegen die Alkaloïdreagentien ist nachfolgendes: Weisse Fällung — Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Quecksilberchlorid, Quecksilberjodidjodkalium und Gerbsäure, braune Fällung — Wismuthjodidjodkalium, gelbe Fällung — Platinchlorid, chromsaures Kalium und Pikrinsäure, blauweisse Fällung — Ferrocyankalium, gelbbraune Fällung — Goldchlorid und gelbrothe Fällung Jodjodkalium. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Cusparidin mit schmutzig rother, bald kirschrother, später grünlicher, auf Zusatz von Wasser verschwindender Färbung gelöst, rauchende Salpetersäure giebt eine gelbbraune Lösung, titansäurehaltige Schwefelsäure eine intensiv rothbraune Lösung. Die Elementaranalyse ergab für das Cusparidin die Formel $C_{19}H_{17}NO_3$. Für das salzsaure Salz wurde die Formel $C_{19}H_{17}NO_3.HCl + 3H_2O$, für das bromwasserstoffsaure $C_{19}H_{17}NO_3.HBr$, für das schwefelsaure Cusparidin $(C_{19}H_{17}NO_3)_2H_2SO_4 + 3H_2O$ ermittelt. Das Golddoppelsalz vom Schmelzpuncte 167° entsprach der Formel $C_{19}H_{17}NO_3.HCl.AuCl_3$, das Platindoppelsalz, welches bei 182° schmolz $(C_{19}H_{17}NO_3.HCl)_2PtCl_4$. Auch von dem Cusparidin konnte in analoger Weise wie bei den drei ersten Basen ein Methyljodidderivat erhalten werden (Schmp. 149°). Aus diesem Verhalten der genannten 4 Basen gegen Jodmethyl sowie aus der Ueberführung dieser Jodmethylderivate in entsprechende Ammoniumbasen sind somit die Alkaloïde der Angosturarinde als tertiäre Basen charakterisirt. Das oben erwähnte ätherische Oel, welches sich in dem ätherischen Auszuge neben den Alkaloïden vorfand, wurde, nachdem die Alkaloïde durch Schütteln mit schwefelsäurehaltigem Wasser entfernt waren, durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Phenole, Ketone und Aldehyde

konnten in demselben nicht nachgewiesen werden. Die Elementaranalyse ergab 80,55—80,82% C und 10,66% H. Durch Destillation unter vermindertem Luftdrucke (35 cm) liess es sich in eine Fraction vom Siedepuncte 203° und einen bei 230—240° siedenden Antheil zerlegen, über 253° begann die Zersetzung des Oeles. Mit der weiteren Untersuchung der einzelnen Fractionen sind die Verfasser beschäftigt.

Um den in dem spirituösen Auszuge enthaltenen *Bitterstoff* zu isoliren, wurde die wässerige Lösung desselben mit überschüssiger Gerbsäure und viel Wasser versetzt. Diese hierbei sich ausscheidende glänzend braune Masse wurde zunächst durch Kneten mit Wasser von der überschüssigen Gerbsäure befreit, hierauf in Alkohol gelöst und der auf Zusatz von essigsaurem Blei entstandene Niederschlag nach dem Auswaschen mit Alkohol mit Wasser ausgekocht. Wurde nunmehr die wässerige Lösung etwa bis zur Sirupsdicke eingedunstet, so gelangte ein grünliches, neutral reagirendes Krystallmehl vom Schmelzpunct 210° in geringer Menge zur Abscheidung; dem Filtrat hiervon konnte durch Schütteln mit Aether weiterhin eine Säure entzogen werden, während schliesslich die ausgeätherte Bitterstofflösung beim Einengen über Schwefelsäure ein braunes, sprödes Harz lieferte. Durch Aufnehmen dieses Harzes in Wasser, Digestion mit Pflanzenblutkohle und nachheriges Auskochen der den Bitterstoff enthaltenden Kohle mit Alkohol resultirte nach einer nochmaligen Reinigung der Bitterstoff (Angosturin) als ein gelblich braunes krystallinisches Krystallmehl vom Schmelzpunct 58° und der Zusammensetzung $C_9H_{12}O_5$ oder $C_{18}H_{24}O_{10}$. Der Umstand, dass eine Abkochung der Rinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser eine starke Fluorescenz zeigte, deutete auf ein Glykosid, dessen Spaltungsproduct der fluorescirende Körper sein konnte. Des Glykosides habhaft zu werden, gelang bisher den Verfassern nicht, wohl aber konnten bezüglich der Spaltungsproducte einige Anhaltspuncte gewonnen werden. Wurde nämlich die durch Auskochen der Rinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser erhaltene Lösung mit essigsaurem Blei versetzt, so entstand ein Niederschlag, aus welchem das Bleisalz einer Säure von der Zusammensetzung $Pb(C_8H_{11}O_6)_2 + 4H_2O$ isolirt wurde, während das Filtrat von dem Bleiniederschlage Traubenzucker enthielt.

Ueber die *Alkaloïde der Arekanuss*; von E. Jahns[1]). In der Einleitung giebt Verfasser zunächst einen kurzen Abriss der zur chemischen Kenntniss der Arekanuss gelieferten Arbeiten und beschreibt im Weiteren die verschiedenen Wege, die er zur Darstellung der Alkaloïde eingeschlagen. Als zweckmässigstes Verfahren wurde hierbei folgendes erkannt. Die grobgepulverten Arekanüsse wurden mit der genügenden Menge Wasser, dem jedesmal auf 1 kg Samen 2 g concentrirte Schwefelsäure zu-

1) Arch. d. Pharm. 1891, 229, 667; s. auch Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 2615.

gesetzt war, dreimal kalt ausgezogen und die filtrirten Auszüge bis etwa zum Gewicht des angewandten Rohmaterials eingedampft, filtrirt, mit reichlich verdünnter Schwefelsäure versetzt und schliesslich mit einer Lösung von Kaliumwismuthjodid gefällt. Der so erhaltene ziegelrothe Niederschlag wurde alsdann nach dem Auswaschen mit überschüssigem Baryumcarbonat und Wasser gekocht, der grösstentheils aus Wismuthoxydjodid bestehende Niederschlag abfiltrirt, und die zur Sirupconsistenz eingedampften, mit einem Ueberschuss von concentrirter Aetzbarytlösung versetzten Filtrate ohne Verzug mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung enthielt das Arekolin, welches nach dem Abdunsten des Aethers als schwach gelb gefärbtes Oel hinterblieb. Die mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit wurde nunmehr nach dem Verdünnen mit Wasser mit Schwefelsäure neutralisirt, erhitzt und so lange abwechselnd mit Schwefelsäure und Silbercarbonat versetzt, bis eine abfiltrirte Probe keine Jodreaction mehr gab. Das Filtrat von dem entstandenen Niederschlage enthielt jetzt die Alkaloïde theils frei, theils als Sulfate, aus ihm wurde durch Schwefelwasserstoff das vorhandene Silber, durch vorsichtigen Zusatz von Aetzbaryt die Schwefelsäure entfernt und hierauf nach dem Eindunsten zur Trockne dem Rückstande mit kaltem absoluten Alkohol das Cholin entzogen, während Arekaïn, Arekaïdin und Guvacin ungelöst blieben. Zur weiteren Verarbeitung des trocknen Basengemenges wurde dasselbe fein zerrieben, mit absolutem Methylalkohol übergossen und trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Hierdurch verwandelt sich das Arekaïdin in Arekolin und geht als salzsaures Salz in Lösung, während die beiden anderen Alkaloïde als salzsaure Salze grösstentheils ungelöst bleiben. Durch Schütteln der wässrigen Lösungen der letztgenannten Alkaloïdsalze mit Silbercarbonat lassen sich die freien Basen gewinnen, die dann durch fractionirte Krystallisation aus verdünntem Alkohol getrennt werden können. Von den beiden Alkaloïden gelangte das Guvacin hierbei zuerst zur Abscheidung, es zeigte den Schmelzpunct 271 bis 272°, überdies wurden jedoch noch Producte vom Schmelzpuncte 265 bis 270° erhalten, die neben dem Guvacin ein Alkaloïd noch zu enthalten scheinen, dessen Isolirung bis jetzt noch nicht gelungen. Ferner ergab sich noch bei wiederholter Bearbeitung der Arekanüsse, dass das Mengenverhältniss der Basen recht schwankend ist und dass das Arekaïdin als ein ursprünglicher Bestandtheil der Nüsse anzusehen und nicht als ein Zersetzungsproduct des Arekolins zu betrachten ist.

Das vorerwähnte rohe Cholin wurde nun zur weiteren Identificirung nach dem Reinigen in das Platinsalz übergeführt und analysirt.

Zur Reinigung des Arekolins wurde das mit Thierkohle entfärbte, aus dem Rohproducte dargestellte gereinigte bromwasserstoffsaure Salz mit 60 bis 70 %ig. Kalilauge behandelt und das abgeschiedene ölige Product mit Aether ausgeschüttelt. Das so erhaltene Arekolin bildet eine geruchlose, ölige Flüssigkeit von

stark alkalischer Reaction, die in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform in jedem Verhältnisse löslich ist. Es siedet bei 209° und ist mit Wasserdampf leicht destillirbar. Die leichtlöslichen, zum Theil zerfliesslichen, aber meist krystallisirbaren Salze geben mit Kaliumwismuthjodid einen granatrothen, mit Phosphormolybdänsäure einen weissen Niederschlag. Von Salzen stellte Verfasser dar das salzsaure, das bromwasserstoffsaure Salz $C_8H_{13}NO_2$, HBr Schmp. 167 bis 168° sowie das Golddoppelsalz $C_8H_{13}NO_2 . HCl . AuCl_3$ und das Platindoppelsalz $(C_8H_{13}NO_2HCl)_2PtCl_4$ Schmp. 176°. Nach den Untersuchungen von Marmé wirkt das Arekolin giftig und ist als Träger der wurmtreibenden Wirkung der Arekanuss anzusehen. Wird Arekolin im Rohr mit concentrirter Salzsäure auf 150° erhitzt, so wird neben Chlormethyl Arekaïdin gebildet, leichter schon vollzieht sich diese Spaltung beim Kochen des Arekolins mit concentrirter Jodwasserstoffsäure oder mit starken Basen. Dieses Verhalten spricht dafür, dass das Arekolin als Methyläther des Arekaïdins anzusehen ist.

Das Arekaïdin, das sich in den Arekanüssen fertig gebildet nur in geringer Menge vorfindet, wurde zur weiteren Charakterisirung durch Kochen des Arekolins mit Barytwasser, genaues Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure, Eindampfen des Filtrates zur Trockne und Umkrystallisiren aus 60 bis 70 %ig. Weingeist dargestellt. Es bildet farblose Krystalle in Form vier- bis sechsseitiger dicker Tafeln. In Wasser und verdünntem Alkohole ist es leicht löslich, beinahe unlöslich in absolutem Alkohole, unlöslich hingegen in Aether, Chloroform und Benzol. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser und schmilzt bei 223 bis 224°. Im Gegensatz zu dem Arekolin ist es völlig unwirksam in physiologischer Beziehung. Die Elementaranalyse führte zu der Formel $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$. Das Platindoppelsalz entspricht der Formel $(C_7H_{11}NO_2 . HCl)_2PtCl_4$, bildet gelbe oktaedrische Krystalle vom Schmelzpuncte 208—209°, während das bei 197—198° schmelzende Golddoppelsalz sich beim Vermischen concentrirter Lösungen von salzsaurem Arekaïdin und Goldchlorid in vierseitigen Prismen ausschied. Den vollgültigen Beweis, dass Arekolin $C_7H_{10}(CH_3)NO_2$ der Arekaïdinmethyläther ist, lieferte Verfasser dadurch, dass er das mit absolutem Methylalkohol übergossene Arekaïdin mit Salzsäuregas bis zur Sättigung behandelte und das bei gelinder Wärme zur Sirupdicke eingedampfte Product nach dem Versetzen mit sehr concentrirter Kalilauge mit Aether schüttelte. Hierdurch ging in die ätherische Lösung ein Körper über, der durch Ueberführung in das Platindoppelsalz sowie das characteristische bromwasserstoffsaure Salz als vollkommen identisch mit dem natürlichen Arekolin erkannt wurde. In analoger Weise stellte Verfasser den entsprechenden Aethyläther $C_7H_{10}(C_2H_5)NO_2$, den er mit dem Namen *Homarekolin* belegt, dar. Dieses Homarekolin ist dem Arekolin sehr ähnlich, bildet eine farblose, alkalisch reagirende Flüssigkeit, ist giftig und liefert ein salzsaures, Gold- und Platindoppelsalz.

Die Bildungsweise der beiden angeführten Aether des Are-

kaïdins, des Arekolins und Homarekolins sowie deren leichte Verseifbarkeit durch Basen sprechen dafür, dass das Arekaïdin eine einbasische Säure ist, dass seine beiden Sauerstoffatome somit einer Carboxylgruppe angehören. Wenngleich nun der basische Character des Arekaïdins der vorherrschende ist, so wird andrerseits doch auch seine Säurenatur dadurch bewiesen, dass es nicht unfähig ist, mit Basen, allerdings keine characterisirten, Verbindungen einzugehen. Durch Erhitzen des Arekaïdins mit Aetzbaryt konnte Verfasser nun weiterhin die Abspaltung von Methylamin erbringen, ein Beweis dafür, dass im Arekaïdin eine Methylgruppe an Stickstoff gebunden ist, somit also seine Zusammensetzung durch die Formel $C_5H_7N.(CH_3)COOH$ sich ausdrücken liesse.

Um nun weiter die Natur des den Kern bildenden Körpers (C_5H_9N) zu ergründen, der also für die Zusammensetzung eines Tetrahydropyridins sprach, versuchte Verfasser, nachdem alle Versuche, aus dem Arekaïdin Pyridin oder ein einfaches, leicht zu identificirendes Pyridinderivat zu erhalten, fehlgeschlagen hatten, durch vollständige Hydrirung das Arekaïdin zunächst in ein Piperidinderivat zu verwandeln. Zu diesem Zwecke reducirte er getrocknetes Arekaïdin in Amylalkohollösung mit metallischem Natrium und gelangte auf diese Weise zu Dihydroarekaïdin, welches der Formel $C_7H_{13}NO_2 + H_2O$ entspricht, in wasserhaltigem Zustande gegen 120°, bei 100° getrocknet jedoch erst bei 162 bis 163° schmilzt, mit Platinchlorid sowie Goldchlorid Doppelsalze bildet und sich leicht in seinen Methyläther $C_5H_9.N(CH_3)COOCH_3$ überführen lässt. Da auch aus dem Dihydroarekaïdin die Abspaltung von Piperidin resp. Methylpiperidin misslang, so blieb dem Verfasser zur Feststellung der Constitution des Arekaïdin nur noch der synthetische Weg übrig. Zu diesem Zwecke wurde nikotinsaures Kalium in den Methyläther resp. dessen Chlormethylat übergeführt und dieses dann mit Zinn und Salzsäure reducirt. Die auf diese Weise neben Methylhexahydronikotinsäure erhaltene Methyltetrahydronikotinsäure erwies sich als vollkommen identisch mit dem Arekaïdin, wie durch Schmelzpunct, Analyse, Salze, Ester (Arekolin) dargethan werden konnte.

Für das bei 271—272° schmelzende Alkaloïd, das Guvacin ermittelte E. Jahns die Formel $C_6H_9NO_2$ und stellte zur weiteren Characterisirung der Base das salzsaure, das schwefelsaure, das salpetersaure sowie das Platin- und das Golddoppelsalz dar. Guvacin mit überschüssigem Aetzbaryt gemengt und erhitzt, lieferte nur Ammoniak, ein Beweis, dass hier abweichend vom Arekaïdin am Stickstoff keine Methylgruppe befindlich ist. Bei der Destillation des Guvacins mit Zinkstaub hingegen entwichen nach Pyridinbasen riechende Dämpfe, die für ein β-Pikolin, das aus dem Guvacin durch Abspaltung eines Moleküles Wasser und Hinwegnahme von einem Atom Sauerstoff entstanden sein konnte, sprachen. Ein Nitrosoguvacin $C_6H_8O_2N.NO$ erhielt Verfasser aus dem salzsauren Salze mittelst Natriumnitrit als eine bei 167 bis 168°

schmelzende Verbindung, die durch die Liebermann'sche Nitrosoreaction als ein Nitrosamin characterisirt wurde. Nachdem durch genannte Reaction das Guvacin als secundäre Base erkannt war, versuchte Jahns weiteren Aufschluss über die Verbindung zu erlangen. Dass die beiden im Guvacin enthaltenen Sauerstoffatome keiner Carboxylgruppe angehörten, konnte daraus geschlossen werden, dass bei den Versuchen einen Methyläther darzustellen, nur salzsaures Salz resultirte. Ob die beiden Sauerstoffatome in der Form von Hydroxylen im Guvacin enthalten, versuchte Verfasser durch Einführung von Alkohol oder Säureradicalen festzustellen. Sowohl ein zu diesem Behufe dargestelltes Acetyl- als auch Methylguvacin sprachen nur für den Eintritt der entsprechenden Radicale in das Wasserstoffatom der Imidgruppe, lehrten jedoch überdies noch, dass das bei 214—215° schmelzende Methylderivat identisch ist mit dem weiteren in der Arekanuss natürlich vorkommenden Arekaïn. Das aus dem Rohalkaloïd isolirte Arekaïn zeigte den Schmelzpunct 213—214°, entspricht der Formel $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$ und besitzt ähnliche Eigenschaften wie das Guvacin und das isomere Arekaïdin. Von Salzen stellte Verfasser das salzsaure Platindoppel- und Golddoppelsalz dar, weitere Derivate mussten wegen Mangel an Material unterbleiben.

Auch für das Arekaïn und Guvacin giebt Jahns am Schluss der Arbeit noch Constitutionsformeln, in welchen das Guvacin als ein Piperidon, das Arekaïn als das Methylderivat des Guvacin's aufzufassen ist.

Atropin. Ueber die *Konstitution des Atropins und Versuche zu seiner Synthese;* von A. Ladenburg [1]). Als Verf. seine Untersuchungen begann, hatten Kraut und Lossen ziemlich gleichzeitig gezeigt, dass das Atropin durch verdünnte Alkalien oder Säuren in Tropin und Tropasäure gespalten wird: $C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = C_8H_{15}NO + C_9H_{10}O_3$. Ladenburg gelang die Characterisirung der Tropasäure als α-Phenyl-β-Oxypropionsäure, $C_6H_5 . CH\langle{}^{COOH}_{CH_2OH}$ und stellte sie synthetisch dar. Ferner wurde das Atropin aus den Spaltungsproducten regenerirt durch Behandlung von tropasaurem Tropin mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade. — Lässt man auf Tropin concentrirte Salzsäure oder Schwefelsäure einwirken, so entsteht das um 1 Mol. H_2O ärmere Tropidin, $C_8H_{13}N$, eine wie Coniin riechende, bei 162° siedende starke Base. Wird Tropin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 140° erhitzt, so entsteht Tropinjodür, $C_8H_{14}NJ$, welches bei der Reduction mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure Hydrotropidin, $C_8H_{15}N$, liefert. Dasselbe ist gleich dem Tropin und Tropidin eine tertiäre Base. Beim Erhitzen ihres Chlorhydrats im Salzsäurestrome geht sie unter Entwickelung von Chlormethyl in eine secundäre Base, das Norhydrotropidin, $C_7H_{13}N$, über. Damit ist das Vorhandensein einer

1) Chem. Ztg. 1891, 865.

an Stickstoff gebundenen Methylgruppe in dem Tropin bewiesen. Da ferner das Norhydrotropidin bei der Destillation seines Chlorhydrats mit Zinkstaub in α-Aethylpyridin übergeht, welches Ladenburg schon früher synthetisch darstellte, so ist damit die Constitution des Tropins und bezw. des Atropins ziemlich vollständig ermittelt. Es würden folgende Formeln aufzustellen sein: $C_5H_7(CH_2.CH_2OH)NCH_3$ = Tropin, $C_5H_7(CH_2.CH_2O.CO.CH[C_6H_5]CH_2OH)NCH_3$ = Atropin.

Atropamin. Bei dem Studium der Alkaloïde der Atropa Belladonna gelangte O. Hesse[1]) zu einem neuen Alkaloïde, dem Atropamin. Zur Gewinnung desselben löst man die in der Mutterlauge des Atropins enthaltenen Alkaloïde in Essigsäure und versetzt diese Lösung bis zur entstehenden milchigen Trübung mit Chlornatrium, worauf salzsaures Atropamin auskrystallisirt. Aus dem Chlorhydrat durch Ammoniak in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt, bleibt das Atropamin beim Verdunsten im Exsiccator als farbloser Firnis zurück. Bei 60° bildet das Atropamin eine leicht bewegliche, geruchlose, wasserhelle Flüssigkeit. Es hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{21}NO_2$, ist in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform sehr leicht, in Petroläther und Wasser wenig löslich. Die Salze des Atropamins krystallisiren meist recht gut, sie verändern sich indess leicht, wenn sie, mit Mineralsäuren befeuchtet, dem Sonnenlicht oder der Wärme ausgesetzt werden, indem das Atropamin hierbei in Belladonnin übergeht. — In der Belladonna sind bislang 3 Alkaloïde, das Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin, nachgewiesen, welche mydriatische Wirkung haben, während das aus dem Atropin durch Austritt von 1 Mol. H_2O entstehende Apoatropin diese Wirkung nicht besitzt, sondern inaktiv ist. Das Atropamin wirkt ebenfalls nicht mydriatisch, ruft vielmehr Brennen und Röthung der Schleimhaut hervor. — Das *Belladonnin* bildet sich, wenn das salzsaure Atropamin, mit etwas Salzsäure befeuchtet, dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, ferner beim Eindunsten der Sulfatlösung sowie beim Auflösen des Atropamins in kalter concentrirter Schwefelsäure, beim Kochen des letzteren mit Barytwasser, Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure. Aus der verdünnten Lösung mit Ammoniak in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt hinterbleibt, es beim Verdunsten als farbloser Firnis, der bei etwa 80° eine geschmolzene Masse bildet. Das Belladonnin ist leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, wenig in Ligroin und Wasser löslich. Das Belladonnin hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{21}NO_2$, welche ihm bereits früher von Merling zugeschrieben wurde. Das Chloroplatinat des Belladonnins entspricht der Formel $(C_{17}H_{21}NO_2)_2H_2PtCl_6 + 3H_2O$, während das entsprechende Atropaminsalz wasserfrei krystallisirt. Da, wie oben bemerkt, das Atropamin bei der Behandlung mit Barythydrat oder Salzsäure zunächst in Belladonnin übergeht, so sind die Spaltungsproducte der beiden dieselben. Bei der Anwendung von rauchender

1) Liebig's Annalen d. Ch. 1891, 261, 87.

Salzsäure erfolgt die Spaltung des Atropamins resp. Belladonnins hauptsächlich in Pseudotropin und Atropasäure. Bei der Spaltung mit Barythydrat oder mässig concentrirter Salzsäure entsteht neben dem Pseudotropin ein Gemenge von zwei amorphen Säuren. Soweit bis jetzt anzunehmen ist, hat die eine die Zusammensetzung $C_9H_{10}O_3$ und ist isomer mit Tropasäure, während die andere die Formel $C_9H_8O_2$ hat und zur Zimtsäure in naher Beziehung zu stehen scheint, da beim Erwärmen mit Kaliumpermanganat Benzaldehyd auftritt. Das Atropamin steht zum Hyoscin im selben Verhältnisse, wie das Apoatropin zum Atropin. Es ist, wie das Hyoscin, kein ständiger Bestandtheil der Belladonna. In hier cultivirter Belladonna wurde es nicht gefunden, auch nicht in den Blättern der wild wachsenden Pflanze, während die Wurzeln der letzteren in der Regel nur Spuren von Atropamin enthielten. Dagegen fand es Hesse in einer Belladonnawurzel unbekannter Herkunft in bedeutender Menge.

Scopolamin. E. Schmidt[1]) hat bereits früher mitgetheilt, dass eine ihm von C. J. Bender als Hyoscin übermittelte mydriatisch wirkende, aus der Wurzel von Scopolia atropoides dargestellte Base, sowie deren, durch besondere Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnetes Hydrobromid, nicht als Hyoscinabkömmlinge, sondern als Abkömmlinge eines neuen Alkaloïds anzusehen sind. Diesem, von Schmidt vorläufig als „Scopolamin" bezeichneten Alkaloïde kommt nach den Analysen der freien Base, des Hydrobromids (prächtige, glasglänzende, bis zu 3 cm lange und 2 cm breite Krystalle) des Hydrochlorids, des Hydrojodids, des Sulfats und des höchst characteristischen Golddoppelsalzes die Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ zu. Das Scopolamin enthält somit zwei Atome Sauerstoff mehr als das Apoatropin und das entdeckte Atropamin. Das Scopolamin enthält eine Hydroxylgruppe, wenigstens liefert es ein Monoacetylderivat. Gegen salpetrige Säure verhält es sich wie eine tertiäre Base. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt das Scopolamin in Atropasäure und eine Base $C_8H_{13}NO_2$, welche in farblosen, bei 110° schmelzenden Nadeln krystallisirt: $C_{17}H_{21}NO_4 = C_8H_{13}NO_2 + C_9H_8O_2$. Die Base $C_8H_{13}NO_4$ liefert ein gut krystallisirendes Gold- und Platindoppelsalz, die ebenso wie die freie Base analysirt wurden. Aus dem Hydrobromid des Scopolamins besteht im Wesentlichen das jetzt im Handel befindliche Hyoscinum hydrobromicum. Scopolamin wurde ferner in geringer Menge aus Belladonnawurzel und aus Stechapfelsamen isolirt. Auch das mydriatisch wirkende Alkaloïd, welches Schmidt aus den Blättern von Duboisia myoporoides isolirte, bestand im Wesentlichen nur aus Scopolamin. Dagegen lieferte eine andere allerdings nur sehr kleine Probe von Duboisiablättern, welche Schmidt von C. J. Bender erhielt, als Mydriaticum im Wesentlichen nur Hyoscyamin.

Beiträge zur Kenntniss der Solanaceenalkaloïde lieferte W.

1) Verh. Deutscher Naturforscher und Aerzte 1891, II, 183.

Schütte[1]). Die Veranlassung zur genannten Arbeit gab E. Schmidt eine Mittheilung der Chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) Berlin, wonach in den Wurzeln von Atropa Belladonna, entgegen der bisherigen Annahme, an Stelle von Atropin nur Hyoscyamin enthalten sein sollte. Bevor Verfasser an die Untersuchung der durch einen natürlichen Alkaloïdgehalt ausgezeichneten Pflanzentheile überging, stellte er zunächst einige Vorstudien über den Einfluss der Darstellungsmethoden auf die Umwendlungen von Hyoscyamin in Atropin an, zumal von E. Schmidt als auch von W. Will die Ueberführung des Hyoscyamins in Atropin bewerkstelligt war und somit die Vermuthung nahe lag, dass die bei der Isolirung des Hyoscyamins sich stets findenden kleinen Mengen von Atropin erst durch Umwandlung des Hyoscyamins entstanden sein könnten. W. Schütte ging nun anfangs von einem Hyoscyamingoldchlorid aus und erhielt durch wiederholtes Umkrystallisiren dieses Salzes aus salzsäurehaltigem Wasser, öfteres Eindampfen und längeres Aufbewahren der Lösung eine geringe Menge des Golddoppelsalzes vom Atropin. Wurde ferner geschnittener Süssholzwurzel reines Hyoscyamin in essigsaurer Lösung beigemischt und dann das Alkaloïd nach den üblichen Methoden der Wurzel wieder entzogen, so war gleichfalls eine theilweise Umwandlung des Hyoscyamins in Atropin bemerkbar. Die beiden Alkaloïde wurden hierbei durch ihre wohl characterisirten Golddoppelsalze unterschieden, wobei jedoch zu bemerken ist, dass bei fractionirter Ausfällung des Alkaloïdauszuges mit Goldchlorid das Atropin in einem Gemisch von 90 % Hyoscyamin und 10 % Atropin sich nicht allein nur nachweisen, sondern sogar in den ersten Fällungen erkennen lässt. Die zweite Frage, welche Verfasser experimentell löste, ist, ob das Alter und die Vegetationsperiode von Einfluss seien auf das Vorkommen von Atropin und Hyoscyamin in der Belladonnawurzel. Die Behandlung, welche die verschiedenen Wurzeln erfuhren, bestand zunächst im längere Digeriren derselben mit Alkohol von 90 %, dem etwas Essigsäure zugefügt war, bei einer Temp. von 25—30°. Die vom Alkohol befreiten Auszüge wurden alsdann zur Sirupconsistenz eingedampft, das dickflüssige Extract mit wenig Wasser aufgenommen und nach Alkalisiren mit Ammoniak die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wurde in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und schliesslich nach dem Filtriren partiell mit Goldchlorid gefällt wobei das Doppelsalz des Hyoscyamins moosartig verzweigte Blättchen vom Schmelzpunct 159—160° ergab, während der Schmelzpunct des Atropinsalzes bei 136—138° liegt. In den jüngeren (1—2jährigen), im April gesammelten Wurzeln von Atropa Belladonna konnte nach obiger Methode ausser einer ganz geringen Menge von Atropin nur Hyoscyamin nachgewiesen werden, so dass der geringe Atropingehalt wohl von einer partiellen Umwandlung des Hyoscyamins bei der Darstellungsmethode herrühren mag. In älteren, 8- und mehrjährigen Frühjahrswurzeln

1) Arch. Pharm. 1891, 229, 492.

konnte die Präexistenz von wenig Atropin neben Hyoscyamin in der Wurzel angenommen werden. Jüngere Sommerwurzeln zeigten keinen Atropingehalt, bei älteren schien die Menge des präexistirenden Atropins grösser zu sein als bei der entsprechenden Frühjahrswurzel. Jüngere Herbstwurzeln erwiesen sich frei von Atropin, während ältere reichlich Atropin erkennen liessen. Es dürfte somit die Angabe der chemischen Fabrik auf Actien nach obigen Versuchen dahin zu berichtigen sein, dass in den jüngeren Wurzeln nur Hyoscyamin, in den älteren neben diesem auch noch Atropin als präexistirend angenommen werden darf. Auch cultivirte ältere Herbstwurzel zeigte dieselben Verhältnisse bezüglich des Alkaloïdgehaltes wie die entsprechende wild wachsende Wurzel. Die Länge der Aufbewahrung, sofern dieselbe vorschriftsmässig geschieht, schien ohne Einfluss auf die Qualität der vorhandenen Alkaloïde zu sein, denn in einer 10 Jahre lang aufbewahrten Wurzel konnte nur Hyoscyamin nachgewiesen werden. Ueber die quantitativen Alkaloïdbestimmungen in Wurzeln von Atropa Belladonna giebt Verfasser zunächst die bisher eingeschlagenen Methoden an, welche in Fällungs-, Ausschüttelungs- und Extractionsmethoden zerfallen. Da gegen die ersten beiden sich gewisse Einwände geltend machen lassen, so wählte Verfasser die letztere und zwar bediente er sich des Dieterich'schen Kalkätherextractionsverfahrens. Zu diesem Zwecke wurden 5 g Aetzkalk mit Wasser gelöscht und mit 10 g fein pulverisirter, getrockneter Belladonnawurzel sorgfältig unter Zusatz von so viel Wasser gemischt, dass eine gleichmässige Durchfeuchtung des Gemisches ermöglicht war. Diese Mischung wurde alsdann bei mässiger Wärme möglichst rasch getrocknet und nach dem Zerreiben im Soxhlet'schen Extractionsapparat 4 Stunden lang mit Aether behandelt. Die ätherische Lösung mit 2 cc Wasser versetzt, wurde nunmehr bis 30° verdunstet, zu dem Rückstande 10 cc $^1/_{10}$-N.-Salzsäure gefügt und nach vollständiger Abscheidung der in der Flüssigkeit suspendirten Fetttröpfchen das Filtrat unter Zusatz von Blauholztinctur als Indicator die überschüssige Salzsäure mit $^1/_{100}$ N.-Kalilauge zurücktitrirt. Die Resultate waren hierbei folgende: Frühjahrwurzel (jüngere) 0,127 % Alkaloïde, (ältere) 0,174 %; Sommerwurzel (jüngere) 0,452 %, (ältere) 0,358 %, Herbstwurzel (jüngere) 0,458 %, (ältere) 0,280 %. Einen weiteren Gegenstand der Schütte'schen Untersuchungen bildeten die Frühjahrs- und Herbstblätter, die Früchte wild wachsender Tollkirschen, sowie ferner die Herbstblätter und Früchte einer im botanischen Garten zu Marburg cultivirten gelbfrüchtigen Belladonnavarietät. Die Alkaloïde wurden nach den schon angeführten Methoden bestimmt und mittelst der Goldsalze getrennt. Die Frühjahrs- und Herbstblätter der wild wachsenden Tollkirsche ergaben bei diesen Prüfungen hauptsächlich Hyoscyamin neben geringen Mengen von präexistirendem Atropin. Die reifen Früchte der wild wachsenden schwarzen Belladonna enthielten nur präformirtes Atropin und kein Hyoscyamin, die

unreifen Früchte im Wesentlichen nur Hyoscyamin, während die reifen Früchte der cultivirten Pflanze neben viel Atropin auch Hyoscyamin erkennen liessen. Auch die Atropa Belladonna var. lutea zog Verfasser ins Bereich seiner Untersuchungen. Die im Herbst gesammelten Blätter der im botanischen Garten zu Marburg cultivirten gelbfrüchtigen Tollkirsche enthielten Hyoscyamin und präexistirendes Atropin, die Früchte derselben Pflanze ausser einem Alkaloïd, dessen Golddoppelsalz bei 110 bis 111° schmilzt und in dem Verfasser das Atropamin vermuthet, nur Atropin. Im Anschluss an die vorstehenden Untersuchungen unterwarf Verfasser auch den Stechapfelsamen einer erneuten Prüfung. Geiger und Hesse hatten aus diesem Samen ein mit dem Atropin gleich zusammengesetztes Alkaloïd, das Daturin isolirt, während nach den Untersuchungen von E. Schmidt und A. Ladenburg dasselbe kein einheitliches Individuum, sondern ein Gemenge von Atropin und Hyoscyamin sein sollte. Da jedoch auch die Angaben der beiden letztgenannten Forscher sich nicht vollkommen deckten, so suchte Schütte den Widerspruch aufzuklären. Er behandelte zu diesem Zwecke 1 kg frische, sowie $^1/_2$ kg alter getrockneter Samen nach dem Zermahlen mit 90 %igem Alkohol, der zuvor mit Essigsäure angesäuert war. Die hierdurch erzielten, stark fluorescirenden Auszüge schieden nach dem Abdunsten ziemlich viel fettes Oel ab, vollständig entfernt konnte jedoch das Oel erst werden durch Zusatz von Wasser, Verjagen des Alkohols und längeres Stehenlassen. Das Filtrat wurde dann mit Ammoniak alkalisirt, mit Aether ausgeschüttelt, der Aetherrückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und die von den abgeschiedenen Harzmassen filtrirte Lösung partiell mit Goldchlorid gefällt. Durch die wohl characterisirten Golddoppelsalze konnte sowohl in dem frischen wie alten Semen Stramonii im Wesentlichen Hyoscyamin neben sehr kleinen Mengen präexistirenden Atropins und eines Alkaloïdes, in dem Verfasser das von Schmidt aus dem Stechapfelsamen isolirte Scopolamin vermuthet, nachgewiesen werden. In den Rahmen seiner Untersuchungen zog Schütte auch die in Aether schwer löslichen Rohalkaloïde der Scopolia atropoides, welche er durch die Vermittelung von E. Schmidt von J. C. Bender erhielt und in denen er Hyoscyamin sowie geringe Mengen von Atropin und (Scopolamin?) nachwies. Nachdem Verfasser durch Vorversuche in den Blättern von Solanum tuberosum mydriatisch wirkende Stoffe entdeckt hatte, versuchte er dieselben in grösserer Menge zu isolieren und schlug hierzu nachfolgenden Weg ein. 20 kg frischer Blätter, von der blühenden Pflanze gesammelt, wurden getrocknet, gepulvert und mit 90 %igem Alkohol, dem etwas Essigsäure zugefügt war, zweimal ausgezogen. Die Auszüge wurden hierauf vom Alkohol befreit, der Rückstand durch Filtration vom Chlorophyll getrennt und das unter Zusatz von etwas Salzsäure eingedampfte Filtrat zunächst auf mydriatisch wirkende Alkaloïde, sodann auf Betaïn und Cholin geprüft. Um Mydriatica

nachzuweisen, wurde das dickflüssige Extract mit Ammoniak alkalisirt und ausgeäthert, der nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und von dem harzigen chlorophyllhaltigen Rückstand durch Filtration getrennt. Die so erhaltene salzsaure Alkaloïdlösung wurde nunmehr mit Quecksilberjodidjodkalium versetzt, der entstandene Niederschlag in salzsaurem Wasser gelöst und die Lösung von Quecksilber und Jod mit Schwefelwasserstoff, bezüglich mit Chlorsilber befreit. Die so gereinigte Alkaloïdlösung wurde alsdann mit Goldchlorid fractionirt gefällt. Wenngleich nun die geringe Ausbeute der verschiedenen Golddoppelsalze die Feststellung der chemischen Natur dieser Alkaloïde nicht zuliess, so konnte doch durch die physiologische Untersuchung der Alkaloïdlösung die Gegenwart eines pupillenerweiternden Körpers dargethan werden. Das in Solanum tuberosum enthaltene Betaïn isolirte Verfasser als Golddoppelsalz, indem er das mit 10 %ig. alkoholischer Ammoniaklösung durchfeuchtete Pflanzenpulver nach mehrstündigem Stehen im Percolator mit Aether extrahirte, den Aetherrückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufnahm und vom Chlorophyll trennte. Aus dem mit Goldchlorid versetzten Filtrate erfolgte, nachdem das anfangs zugesetzte Goldchlorid durch gewisse Beimengungen reducirt worden war, nach vollständigem Verdunsten im Exsiccator eine krystallinische Abscheidung. Die der Krystallmasse beigemengten anorganischen Salze blieben beim nunmehrigen Behandeln mit Alkohol ungelöst, während das Goldsalz in Lösung ging. Nach dem Abdunsten des Alkohols wurde der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und diese Lösung über Schwefelsäure gestellt. Es resultirten so gelbe nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunct 218°, die für das Vorhandensein von Betaïn in den Blättern von Solanum tuberosum sprachen (Schmelzpunct des Golddoppelsalzes des Betaïns, welches Husemann und Marmé aus Lycium barbarum erhielten, liegt zwischen 220—222°). Es war somit Betaïn und ein mydriatisch wirkendes Alkaloïd in Solanum tuberosum enthalten, nicht jedoch konnte Cholin nachgewiesen werden. In ähnlicher Weise wie bei Solanum tuberosum gelang dem Verfasser auch der Nachweis der vorerwähnten Mydriatica bei Lycium barbarum und Solanum nigrum, in den Blättern einer cultivirten Tabakpflanze hingegen konnten nur Spuren von mydriatisch wirkenden Alkaloïden gefunden werden, während in dem Samen, dem Kraute und in der Wurzel der im Herbst gesammelten Anisodus luridus-Pflanze nur Hyoscyamin präformirt sich vorfand.

Ueber den *forensischen Nachweis des Atropins* s. Toxikologie.

Atropin als Antidot bei Cyanvergiftung war von Preyer auf Grund von Thierversuchen empfohlen worden. Beim Menschen lagen aber bis jetzt keine bezüglichen Erfahrungen vor. R. Wichmann [1]) berichtet über einen derartigen Fall und empfiehlt bei

1) Apoth.-Ztg. 1891, 216.

Blausäurevergiftung in folgender Weise zu verfahren: Magenausspülung, Atropininjection 0,001, kalte Uebergiessungen des Kopfes und Nackens und Frottiren, künstliche Athmung.

Cactin. Aus Cactus grandiflorus, welches als Herzmittel Anwendung findet, isolirten Bomet und Boy-Tessier[1]) das Alkaloïd *Cactin.* Injectionen von Cactin stärkten die Herzcontractionen. Die Tinctur konnte ohne Schaden wiederholt in Gaben von 20 Tropfen gereicht werden und zeigte sich bei den verschiedensten Herzkrankheiten als nützlich.

Cannabinin. H. F. Smith[2]) hat aus *Cannabis indica* einen Körper von den Eigenschaften isolirt, die von L. Siebold und T. Bradbury für das flüchtige, von ihnen Cannabinin genannte Alkaloïd angegeben sind. Smith hat 40 g der Droge als feines Pulver mit 175 cc von Prolliusmischung unter häufigem Umschütteln 48 Stunden lang macerirt, dann auf ein Filter gebracht und den Rückstand mit 50 cc der verwendeten Flüssigkeit nachgewaschen und das klare Filtrat in einem Scheidetrichter mit 75 cc verdünnter Schwefelsäure (von 20 %) zusammengebracht. Nach vierstündigem Stehen (unter bisweiligem Umschütteln) wurde die Säurelösung abgelassen und die Prolliusflüssigkeit mit 30 cc noch einmal in gleicher Weise behandelt. Die vereinigten Säurelösungen wurden alsdann mit 75 cc Aether in einem Scheidetrichter zusammengebracht, mit NaHO alkalisch gemacht, häufiger umgeschüttelt und nach vier Stunden abgelassen und noch einmal mit 25 cc Aether gewaschen. Diese ätherischen Lösungen wurden dann wiederum mit je 75 und 25 cc verdünnter H_2SO_4 (diesmal 10 %ig.) ausgeschüttelt, und den erhaltenen Lösungen, nach erneutem Alkalischmachen, das Alkaloïd wie oben mit Aether entzogen. Die ätherische Lösung hinterliess beim Eindampfen im Wasserbade eine alkalisch reagirende gelblich-grüne durchscheinende firnissähnliche Substanz, von strengem, eigenthümlichem, an Coniin erinnerndem Geruch, diese war sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Aether, Alkohol und verdünnten Säuren. Die Lösung in sehr verdünnter Schwefelsäure gab weisse Niederschläge mit Mayer's Reagens und mit Natr. Phosphormolybdanat; gelbe Niederschläge mit Jodkalium und mit Pikrinsäure; gelblich-grüne Niederschläge mit Liq. Ammon. caustic., mit Kali- oder Natronlauge; gelblich-braune Niederschläge mit Tannin und Jodjodkalium. — Grössere Mengen des Alkaloïds (0,075 g aus 1 kg Kraut) erhielt Smith, indem er die Droge mit 95 %ig. Alkohol auszog und dieses Extract mit H_2SO_4 u. s. w. behandelte.

Chatinin und Valerin, die *Alkaloïde der Baldrianwurzel,* s. S. 187.

China-Alkaloïde. Besondere Beobachtungen über die Schmelz-

1) Pharm. Post 1891, 1008. 2) Amer. Journ. of Pharm. durch Apoth.-Ztg. 1891, 455.

puncte von Chinin, Cinchonidin und ihrer Isomere sowie kurze Betrachtung einiger Structurformeln; von O. Hesse [1]).

Ueber die *Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin* berichtet Zd. H. Skraup [2]).

Ueber die *Sulfonsäuren einiger Chinaalkaloïde*; von O. Hesse [3]).

Chinin. Ueber die *Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chinin*; von Ed. Lippmann und F. Fleissner [4]).

Chinin. albuminatum hydricum hat die bemerkenswerthe Eigenschaft, sich selbst in Gegenwart concentrirter Alkalien nicht zu zersetzen. G. Tarozzi [5]) erhielt dasselbe durch doppelte Zersetzung schwefelsauren Chinins mit Natriumalbuminat. Das Chinin bildet mit dem frischen Hühnereiweiss eine homogene Verbindung, die leicht durch die Magenschleimhaut aufgenommen wird, sich dann im Blutkreislauf verbreitet, um dort ihre therapeutische Wirkung in erfolgreicher Weise zu entfalten. Es enthält 54 Th. Chinin und 46 Th. wasserhaltiges Albumin und ist ein weisses amorphes, sehr bitter schmeckendes Pulver, das sich leichter in warmem Wasser und Alkohol löst, als in kaltem. Noch löslicher ist es in mit Milchsäure oder Salzsäure angesäuertem Wasser. Behandelt man es in der Wärme in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, so bildet sich unter Abscheidung des Eiweisses das Chininbisulfat. Vor anderen Chininsalzen besitzt es den Vortheil, dass es sich im Organismus nicht zersetzt, wie das z. B. bei den Sulfaten unter Einwirkung der alkalischen Körpersäfte der Fall ist.

Chinindichlorhydrat. Aufs neue wird von verschiedenen Seiten auf die Vorzüge hingewiesen, die das salzsaure Chinin gegenüber dem schwefelsauren besitzt, wie beträchtlichere Löslichkeit, höheren Procentgehalt und vollkommenere Aufnahme in den menschlichen Körper. Beurmann und Villejean machen in jüngster Zeit auf den Werth aufmerksam, den das Chinindichlorhydrat für subcutane Injectionen besitzt, da es das löslichste aller Chininsalze und ebenso alkaloïdreich sei als das Monochlorhydrat. Die wässerige Lösung sei haltbar und könne ohne weiteres angewendet werden. Für das Salz, das übrigens von deutschen Fabriken schon seit vielen Jahren dargestellt wird, macht man von amerikanischer Seite aus sehr Propaganda. Es präsentirt sich als ein amorphes, Lackmus stark röthendes Pulver und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in noch nicht 2 Theilen Wasser. 1 g verliert nach zweistündiger Behandlung auf dem Wasserbade 0,002 g und liefert mit Silbernitrat 0,69 Chlorsilber, was einem Gehalt von 17,55 % HCl entspricht. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade verliert das Salz nur 0,2 % HCl; die Verbindung erweist sich mithin als eine sehr beständige. Sie

---

1) Pharm. Journ. Transact. 1890, 21. 2) Monatsh. f. Chem. 1891, 1. 3) Annal. d. Chem. 1891, 267, 138; Repert. d. Pharm. 1892, 9. 4) Monatsh. f. Chemie 1891, 327; Repert. d. Pharm. 1891, 122. 5) Revue Chimie et de Pharmacie 1891, 47 Vol. 272.

enthält 81,3 % reinen Chinins. Beringer[1]) schlägt folgende Darstellungsmethode vor: 37,08 g präcipitirtes, ausgewaschenes, unter 50 bis 52° C. getrocknetes Chinin werden einer Mischung von 22,82 g HCl, spec. Gewicht 1,16 und 60 cc Wasser zugefügt, die Lösung filtrirt und dann sorgfältig zur Trockne verdampft.

Chininferrohydrochlorid. Ein Aequivalent reinen Chinins löst sich vollständig in einer solchen Menge Eisenchloridlösung, welche einem Aequivalent Eisenchlorid entspricht, ohne Reduction zu bewirken. Die Lösung ist dunkelrothbraun und gesteht bei längerem Stehen in der Wärme zu einem Brei, welcher bei gelinder Wärme und unter Lichtabschluss ausgetrocknet, eine harte dunkelbraune Masse von harzigem Bruche darstellt. Dieses Chinin-Eisen-Chlorid ist amorph, leicht zerreiblich, zieht leicht Feuchtigkeit an und lässt sich in gut verschlossenen Gefässen Jahre lang unverändert aufbewahren. Es löst sich leicht in Wasser und Weingeist, etwas weniger in Aether und schmeckt bitter zusammenziehend. Kersch[2]) wendet dieses Mittel seit vielen Jahren innerlich und äusserlich an. Es besitzt die gleiche blutcoagulirende Eigenschaft wie das Eisenchlorid, wirkt aber selbst in concentrirtester Lösung auf frisch blutende Wunden gebracht, nicht ätzend und vollständig schmerzlos. Innerlich wurde das Eisen-Chinin-Chlorid in 10 %iger Lösung bei profusen Metrorrhagien post abortum stündlich oder zweistündlich zu 10 Tropfen in Wasser oder auf Zucker in Oblaten verabreicht. Auch bei profusen und langdauernden vorzeitig wiederkehrenden Menstruationsblutungen wurde es in 10 %iger Lösung mit bestem Erfolge angewendet. Das Präparat hat eine vorzüglich tonisirende Wirkung auch dadurch, dass es den Magensaft nicht in Anspruch nimmt und, ohne Zersetzung im Mageninhalt zu erfahren, assimilirt wird.

Chininlactat. Titrirte Lösung von Chininlactat zu hypodermatischen Zwecken; von P. Vigier[3]). Die empfohlene Verwendung des Chininlactats scheiterte seither daran, dass dasselbe sich nicht einmal in der 4fachen Menge Wassers löst, Verfasser fand sogar, dass zur Lösung die 15—20fache Menge nöthig ist. Er empfiehlt folgende Darstellung zu einer geeigneten Lösung: 21,5 g Chininsulfat, die 16 g Chinin enthalten, werden in 500 g destillirten Wassers gelöst, das mit 27,5 g im Verhälniss 1 : 10 verdünnter Schwefelsäure verdünnt ist, hierauf werden 29 Ammoniak zugegeben und dann die Masse unter häufigerem Umschütteln 24 Stunden lang stehen gelassen. Das abgeschiedene Chininhydrat wird auf einem Filter mit destillirtem Wasser nachgewaschen, darauf mit 100 g warmen destillirten Wassers verdünnt, auf das Wasserbad gebracht und nach und nach reine Milchsäure bis zur leicht sauren Reaction hinzugefügt. In der Regel bedarf man 4,25 g Milchsäure. Hierauf lässt man erkalten, filtrirt und completirt das Gewicht auf 100 g. 5 g dieser Lösung

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1891, XXIV, 31. 2) durch Pharm. Centralh. 1891, 169. 3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1891, XXIV, 5.

enthalten 1 g milchsaures Chinin und jede Injection 0,2 g. Auf dem Filter verbleibt gewöhnlich ein Rückstand, der nie mehr als 0,5 g wiegt und um so weniger voluminös ist, je reiner das angewendete Chininsulfat und die angewendete Milchsäure sind. Verfasser glaubt, dass derselbe vernachlässigt werden kann. Derselbe wird jedoch mit in Rechnung gezogen, wenn man statt 21,5 g 22 g Chininsulfat und 30 g Salmiakgeist statt 29 g nimmt. Das milchsaure Chinin enthält 78,26 % Chinin und hat vor anderen Chininsalzen den Vorzug, weder Schmerzen noch Abscesse zu erzeugen.

Chininsulfat. Untersuchungen über gesättigte wässerige Lösungen von schwefelsaurem Chinin hat M. L. Prunier[1]) angestellt. Die Prüfung des Chininsulfats durch die sogenannte Ammoniakprobe giebt uns bekanntlich an, mit wie viel Sulfaten anderer Chinaalkaloïde das Chininsulfat verunreinigt ist; wesentlich in Betracht kommt das Cinchonidinsulfat. Das Ammoniakverfahren ist durch Verfasser folgendermaassen modificirt. Zunächst ist durch Trocknen bei 100° C. der Wassergehalt des Chininsulfats zu bestimmen, dann nimmt man von dem wasserhaltigen Präparat so viel, als einem Gramm wasserfreien entspricht, übergiesst es in einer tarirten Flasche mit der 30fachen Menge Wasser und erhitzt; verwendet man wasserfreies Chinin, so ist dieses mit der 35fachen Menge Wasser zu übergiessen und durch Erhitzen zur völligen Lösung zu bringen. Hierauf stellt man das Anfangsgewicht der beiden Componenten wieder dar und lässt unter fleissigem Umrühren bis zu 15° abkühlen und filtrirt dann bei ganz genauer Innehaltung dieser letzteren Temperatur. Von der filtrirten Flüssigkeit bringt man je 5 cc in 3 Reagenzröhren. In das erste giesst man eine zur völligen Auflösung des alsbald gebildeten Niederschlages ungenügende Menge Ammoniak von 0,960 spec. Gewicht (ca. 7,5 cc). In das zweite giesst man so viel, dass die Flüssigkeit eine noch kaum merkliche Trübung hat (ca. 8 cc), in das dritte so viel, dass eine völlige Lösung des Niederschlages statt hat (ca. 8,5 cc). Als definitives Resultat betrachtet man die geringste Menge Salmiakgeist, die binnen wenigen Minuten eine gänzliche Wiederlösung des Niederschlages bewirkt, die Temperatur muss dabei stets in der Höhe von ungefähr 15° C. bleiben. Unter diesen Bedingungen wird das der französischen Pharmakopöe entsprechende Chininsulfat 9 statt 7 cc NH_3 bedürfen, welch' letztere Zahl die officielle Probe vorschreibt. (Das neue deutsche Reichsarzneigesetzbuch hat diese Probe gegen die seitherigen Anforderungen ganz wesentlich verschärft). Die weiteren Untersuchungen des Verfassers zielten erstens zur Erforschung der Veränderungen, die in einer bei 100° gesättigten Lösung statthaben, wenn man durch Filtriren die Producte trennt, welche bei den nach und nach niedriger werdenden Temperaturen krystallisiren, zweitens zur Vergleichung der so erhaltenen Re-

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1891, XXIII, 163, 265, 333, 387.

sultate aus künstlichen Mischungen oder aus einer Handelswaare, in welchen der absolute Chiningehalt zu den Nebenalkaloïden in einem vorher bekannten Verhältniss steht, drittens zur Anwendung der so erhaltenen Daten für die Beurtheilung der Reinheit des Chininsulfats und Schätzung der Sulfate jener Nebenalkaloïde, die sich in der Regel in geringer Menge in der Handelswaare finden. Das durch Filtriren der bei 100° gesättigten Lösung zwischen 90° und 50° erhaltene Salz ist von wenig wechselnder Zusammensetzung und in allen Fällen von ausserordentlicher, relativer Reinheit. Zwischen 100° und 90° scheidet sich sehr wenig aus. Von einem Sulfate, das gegen 6% fremde Sulfate im ganzen enthält, scheidet sich zwischen 90° und 50° nur ein solches von einem Nebenalkaloïdgehalt von 1 bis 2% aus. Es ist klar, dass auf dem angedeuteten Wege, Auskrystallisation über 50°, die Reinigung eines unreinen Sulfats ein verhältnissmässig sehr leichtes Verfahren ist. Das unter 50° und das hauptsächlich bei 40° sich ausscheidende Salz enthält ausserordentlich viel Cinchonidin, welches sich in ganz beträchtlichen Verhältnissen in der Mischung vorfindet, die hauptsächlichste Menge von Cinchonidin und Cinchonin jedoch krystallisirt zwischen 35 und 25° aus. Verfasser löste 100 g gewöhnlicher Handelswaare in 3 kg kochenden Wassers, liess auf 60° erkalten und filtrirte zwischen 60 und 55°, auf dem Filter fanden sich 66 g; dieses Salz erheischte zur Ammoniakprobe 6,25 cc, während das ursprüngliche 7½ cc bedurft hatte, nach nochmaligem Reinigen bedurfte es sogar nur 5½ cc; demnach war das Salz schon von ganz beträchtlicher Reinheit. Ein neues Filtriren bei 40° ergab 10 g eines 8 cc Ammoniak bedürfenden Salzes, ein drittes Filtriren bei 30° lieferte 6 g, die zur Probe nöthige NH_3-Menge betrug 8,5 cc, zwischen 30 und 15° lieferte eine vierte Filtration 7 g, nöthige NH_3-Menge gleich 7¾ cc. Hier haben wir also eine Abnahme des Cinchonidins zu verfolgen und auch aus diesem Versuche erhellte, dass die wesentlichste Abscheidung der Nebenalkaloïde zwischen 25 und 35° erfolgt und über 50° ein Salz von relativ beträchtlicher Reinheit sich ausscheidet; ersteres Phänomen tritt jedoch dann schon bei 40° ein, wenn das Salz Cinchonidin in beträchtlicherer Menge enthält. — Unter 30° krystallisiren die Chininlösungen nicht unmittelbar aus und können der Ammoniakprobe deshalb direct unterworfen werden. Mit absteigender Temperatur wird die zum NH_3-Verfahren nöthige Menge kleiner, eine Probe, die bei 30° 21 cc NH_3 erforderte, erforderte bei 16° 7 cc, bei 12,5° 5 cc, eine andere Probe bei 35° 22 cc, bei 20° 10,5 cc, bei 10° 6 cc. Von 25° oder 23° an hatte Verfasser eine auffallende plötzliche Verminderung des NH_3-Bedarfs zu verzeichnen, woraus das plötzliche Verschwinden einer ganz beträchtlichen Menge Cinchonidin zu folgern ist, die sich in den Salzen findet, die bei 25° krystallisiren. Um den Einfluss des Cinchonins, Cinchonidins, Chinidins auf die Lösungsverhältnisse des Chinins zu untersuchen, bereitete Verfasser

Mischungen, die den etwa in Betracht kommenden Verhältnissen entsprachen. Die bei der Ammoniakprobe sich zeigenden Ergebnisse, die Verfasser in sehr instructiver graphischer Form wiedergegeben hat, weisen nach, dass die Temperatur von 15° zum Filtriren sehr gewählt scheint, die Kurve verläuft regelmässig, nahezu eine gerade Linie darstellend, die Kurven für 20 und 25° verlaufen unregelmässig, zeigen Knickungen, das Verfahren selbst macht bei dieser Temperatur einen hohen NH_3-Zusatz nöthig, wie sich denn auch ferner durch das Kurvenbild ausdrückt, dass die zur Ausführung der NH_3-Probe nöthige Ammoniakmenge quantitativ nach dem Gehalt des verunreinigenden Chinchonidins oder der diesem verwandten Alkaloïde wechselt. Die graphische Darstellung der zur Fällung nöthigen NH_3-Mengen indicirt mithin die Reinheit oder Nichtreinheit des zu prüfenden Cininsulfates. In betreff der näheren Ausführungen müssen wir auf die umfangreiche Originalarbeit verweisen.

Chinintannat. Zur *Bestimmung des Chiningehaltes* schüttelt man nach J. E. de Vrij[1]) in einem kleinen Scheidetrichter 1 g Chinintannat ohne Erwärmung mit 8 cc Wasser und 2,5 cc Natronlauge (30 %ig.), bis das Chinintannat sich gleichmässig vertheilt hat, fügt alsdann 15 cc Aether hinzu und schüttelt abermals. Die Flüssigkeit scheidet sich innerhalb einiger Minuten in zwei klare Schichten. Man trennt die ätherische Schicht von der alkalischen Flüssigkeit und schüttelt letztere zum zweiten Male mit 15 cc Aether aus. Die beiden ätherischen Chininlösungen werden sodann in einem tarirten Schälchen eingedampft und der Rückstand getrocknet und gewogen. Um das Chinintannat auf fremde Chinabasen zu prüfen, scheidet man auf die oben angegebene Weise aus 2 g des Tannats das Chinin ab und prüft dieses nach dem de Vrij'schen Verfahren (Chromatprobe).

Die *Ueberführung des Cupreïns in Chinin* ist Grimaux und Arnaud[2]) gelungen. Das in der China cuprea enthaltene sog. „Homochinin" ist nach den Untersuchungen von Hesse, sowie von Paul u. Cownley ein Gemisch von etwa 2/3 Cupreïn und 1/3 Chinin. Das Cupreïn $C_{19}H_{22}N_2O_2$ löst sich in Alkalien, und schon Hesse sprach die Vermuthung aus, dass das Chinin nichts anderes als der Methyläther des Cupreïns sei. Es gelang ihm jedoch damals nicht, diese Ansicht experimentell zu begründen. Bei seinen Versuchen, aus dem Silbersalze des Cupreïns durch Einwirkung von Methyljodid den Methyläther des Cupreïns, d. i. Chinin, darzustellen, erhielt er nicht Chinin, sondern das diesem ähnliche Methylcupreïn. Die nahe Verwandtschaft zwischen Cupreïn und Chinin zeigen folgende Formeln: $C_{19}H_{22}N_2O_2$ (Cupreïn) und $C_{20}H_{24}N_2O_2$ (Chinin). Grimaux und Arnaud lösen 1 Mol.-Gewicht Cupreïn in Methylalkohol, fügen 1 Atomgewicht Natrium

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chem. en Toxicol. 1891, 118.
2) Compt. rend. 1891, CXII, 774.

hinzu und erhitzen alsdann mit Jodmethyl oder Chlormethyl. $C_{19}H_{21}NO.O|Na + Cl|CH_3 = NaCl + C_{19}H_{21}NO.OCH_3$. Wendet man Chlormethyl an, so erhält man direct die freie Chininbase. Bei Anwendung von Jodmethyl im Ueberschuss dagegen resultiren Additionsproducte des Jodmethyls zu dem gebildeten Chinin, welche übrigens identisch sind mit denjenigen Additionsproducten, welche aus natürlichem Chinin erhalten werden. Diese Ueberführung des Cupreïns in Chinin, welche sich an die Umwandlung des Morphins in Codeïn eng anschliesst, ist vorläufig von hohem theoretischen Interesse, weil sie zeigt, dass das Chinin eine Methoxylgruppe OCH_3 enthält, andererseits, weil es nunmehr durch Ersetzung des Methyljodids und Methylchlorids mit anderen Halogenalkylen gelingen wird, zu Homologen des Chinins zu gelangen.

Ueber das *Verhalten des Cupreïns und Chinins zu Jodmethyl* berichtete O. Hesse[1]). Die Untersuchung des Cupreïns hatte Hesse bereits früher ergeben, dass sich dieses Alkaloïd zum Chinin verhalte, wie Phenol zu seinem Methyläther. Trotzdem blieben die Versuche, das Cupreïn in Chinin überzuführen, erfolglos. Veranlasst durch die Angaben von Grimaux und Arnaud, dass es ihnen gelungen sei, das Cupreïn einestheils in Chininmono- und -Dimethyljodid überzuführen, anderntheils bei Anwendung von Chlormethyl (anstatt Jodmethyl) in Chinin selbst, prüfte Hesse die Sache von neuem und erhielt folgende Ergebnisse. Wird Chinin in methylalkoholischer Lösung mit einem Ueberschuss von Jodmethyl gekocht, so entsteht nur *Chininmonomethyljodid*, welches in farblosen, glasglänzenden Nadeln der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J + H_2O$ krystallisirt. Das *Dimethyljodid* $C_{20}H_{24}N_2O_2.2\,CH_3J + 3\,H_2O$ entsteht dagegen, wenn man die Mischung mit einer gewissen Menge NaOH versetzt. Es bildet prächtig gelbe Tafeln. — Wird Cupreïn in methylalkoholischer Lösung mit einem Ueberschuss von Jodmethyl am Rückflusskühler erhitzt, so erstarrt nach kurzer Zeit die Lösung zu einem Krystallbrei von *Cupreïnmonomethyljodid* $C_{19}H_{22}N_2O_2.CH_3J$. Bei längerem Erhitzen des Gemisches im geschlossenen Gefässe auf 80—100° bildet sich *Cupreïndimethyljodid*, welches sich beim Verdunsten der Lösung zu hübschen Prismen der Formel $C_{19}H_{22}N_2O_2.2\,CH_3J + 3\,H_2O$ abscheidet. Mit Chlorsilber giebt das Dimethyljodid das entsprechende Chlorid, welches in zarten, blassgelben, in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslichen Nadeln krystallisirt. — Hesse versetzte nun ferner Cupreïn in methylalkoholischer Lösung mit 1 Atom Na (in Form von concentrirter Natronlauge) und 6 Molekülen Jodmethyl und erhitzte theils am Rückflusskühler, theils im geschlossenen Rohr auf 60 bis 100°. Er kann nun die Angaben von Grimaux und Arnaud bestätigen, indem sich hierbei wirklich Chinindimethyljodid bildete.

1) Liebig's Annal. d. Chem. 1891, 266, 240.

Jedoch verläuft die Bildung nur als Nebenreaction, indem kaum mehr als ein Drittel bis zur Hälfte des angewandten Cupreïns in Chininverbindungen übergeführt wird. In allen Fällen wird die Bildung des Chinindimethyljodids durch den Ueberschuss von Jodmethyl bedingt; wendet man nur 1 Molekül Jodmethyl an, so entsteht auch nicht die geringste Spur einer Chininverbindung. — Ob diese Verhältnisse sich auch geltend machen, wenn anstatt Jodmethyl Chlormethyl zur Anwendung gelangt, bleibt abzuwarten, und Hesse hält es daher noch nicht sicher ermittelt, ob dabei Chinin entsteht. (Hoffentlich dehnt Hesse seine Untersuchungen auch nach dieser Richtung hin aus.)

Grimaux und Arnaud [1]) schlagen vor, den *Gattungsnamen Chinine* den analogen sich von Cupreïn ableitenden Verbindungen der Formel $C_{19}H_{21}N_2O$, OR beizulegen; das R in der allgemeinen Formel vertritt die Stelle irgend eines Alkyl-Radikals. Das gewöhnliche Chinin (Methylcupreïn) belegen die Verfasser hiernach mit dem Namen *Chinomethylin* (Quino méthyline) und eine homologe Verbindung, das *Chinaethylin* der Formel $C_{19}H_{21}N_2O, OC_2H_5$ oder $C_{21}H_{26}N_2O_2$, haben die Verfasser durch Aethylirung von Cupreïn dargestellt. Reines Cupreïn wird durch überschüssige starke Sodalösung aufgelöst und das Cupreïnnatrium mit Aethylbromid oder -chlorid, noch besser aber mit Aethylnitrat 12—15 Stunden in geschlossenen Röhren auf 95—100° erhitzt. Dem Reactionsproduct wird nach dem Verdampfen der flüchtigen Antheile eine zur Auflösung des unveränderten Cupreïns hinreichende Menge Soda zugesetzt, dem Gemisch durch Ausschütteln mit Aether das gebildete Chinaethylin entzogen, welches beim Verdunsten der ätherischen Lösung zurückbleibt, in Sulfat übergeführt und mit Ammoniak gefällt wird. Das Chinaethylin ist weiss, amorph, schmilzt bei 160°, löst sich in Aether, Alkohol, Chloroform; seine saure schwefelsaure Lösung fluorescirt. Das neutrale und basische Sulfat krystallisiren.

Quinaïn nennt sich ein hinsichtlich seiner Zusammensetzung bisher unbekannter Körper der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer in Elberfeld, welcher dem Chinin nahestehen und als Ersatzmittel für dasselbe in Anwendung kommen soll. Bei Malaria fehlt jedoch nach Lépine [2]) in Lyon dem Körper die specifische Chininwirkung,

Cinchoninum jodosulfuricum ist ein rothbraunes, voluminöses, geruchloses, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Chloroform lösliches Pulver, das in Frankreich unter dem Namen Antiseptol als Ersatzmittel des Jodoforms empfohlen worden ist [3]).

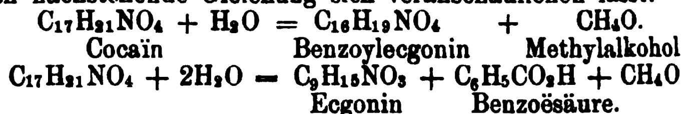
Isocinchonin. O. Hesse [4]) bespricht die vortheilhafteste Gewinnungsmethode für diesen Körper und weist nochmals darauf hin, dass das Isocinchonin mit dem von Jungfleisch und Léger erhaltenen Cinchonigin identisch ist.

1) Répert. de Pharm. 1891, 311 durch Pharm. Centralh. 1891, 511.
2) durch Pharm. Centralh. 1891, 472. 3) E. Merck's Jahresber. 1891.
4) Liebig's Annal. d. Chem. 266, 245.

Cocaalkaloïde. Eine umfassende Arbeit über *Coca und Cocaalkaloïde* hat O. Hesse der Pharmaceutical Society of Great Britain gelegentlich deren Jubiläum des 50jährigen Bestehens überreicht. Wenngleich die Jahresberichte der letzten Jahrgänge in umfassender Weise über den Gegenstand referirt haben, so erscheint doch die Wiedergabe eines Auszuges der Arbeit von O. Hesse[1]) an dieser Stelle geboten, da sie ein übersichtliches Bild über die verschiedenen Anschauungen der an der Cocaforschung betheiligten Chemiker giebt. Der Verfasser giebt zunächst einen pharmakognostischen Ueberblick über die zur Verarbeitung gelangende Coca und unterscheidet insbesondere die breitblätterige von Erythroxylon Coca Lamarck und die schmalblätterige sogenannte Truxillococa von Erythroxylon Coca var. Novagranatense Dyer stammende. Ausser diesen war zeitweise noch eine dritte Sorte auf dem Markt, welche insbesondere nach Paris ausgeführt wurde. Was nun vor allem interessirt, weil es nur selten so direct ausgesprochen wurde, ist Folgendes: Die verschiedenen Arten von Cocablätter weisen einen sehr verschiedenen Alkaloïdgehalt auf. Derselbe schwankt von 0,358 bis zu 1,671 %. Aber damit noch nicht genug, diese Zahlen beziehen sich auf sog. Gesammtalkaloïde (Roh-Cocaïn) und unter diesen ist nicht nur Cocaïn, sondern es sind auch noch die sog. Cocanebenalkaloïde und zwar in sehr verschiedenen Verhältnissen vorhanden. Z. B. enthält die in Ceylon kultivirte Coca reichliche Mengen Alkaloïde, aber vorwiegend Cinnamylecgonin-methylester. Es liegt auf der Hand, dass unter diesen Umständen eine strenge Prüfung des Cocaïns und seiner Salze auf Reinheit eine sehr wichtige Sache ist. — Der Verfasser wendet sich nunmehr zur Besprechung der Cocaalkaloïde. *Cocaïn* $C_{17}H_{21}NO_4$. Das Alkaloïd wurde aus dem salzsauren Salze, welches seinerseits durch Fällen einer Lösung in Chloroform mittelst absolutem Aether gereinigt worden war, durch Ammoniak oder Natriumcarbonat in Freiheit gesetzt, mit Aether ausgeschüttelt und nach dessen Verdunstung in der bekannten Form erhalten. Die freie Base zeigt im Apparat von Roth den Schmelzpunct 97° ebenso wie das synthetische Product (Niemann, Liebermann und Giesel geben den Schmelzpunct zu 98°, Skraup zu 96—97°, Merck zu 97 bis 98° an). Cocaïn löst sich reichlich in heissem Petroleumbenzin und krystallisirt aus dieser Lösung beim Erkalten in Nadeln. Es löst sich ferner leicht in heissem Aethylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Chloroform und krystallisirt aus diesen Lösungen, wenn dieselben hinreichend concentrirt sind. In heissem Wasser ist es löslicher als in kaltem, aber beim Erwärmen der wässerigen Lösung erfolgt allmählich Zersetzung des Cocaïns; die Lösung reagirt deutlich sauer, sie enthält nunmehr Benzoylecgonin,

1) Pharm. Journ. and Transact. 1891, Juni 6. u. 13., 1109 u. 1135; auch Pharm. Ztg. 1891, 385; Pharm. Centralh. 1891, 496 u. 507.

Ecgonin und Cocaïnbenzoat, so dass die Zersetzung des Cocaïns durch nachstehende Gleichung sich veranschaulichen lässt:



$$C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O = C_{16}H_{19}NO_4 + CH_4O.$$

Cocaïn — Benzoylecgonin — Methylalkohol

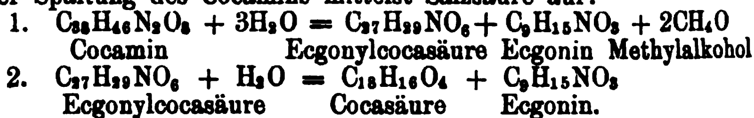
$$C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O = C_9H_{15}NO_3 + C_6H_5CO_2H + CH_4O$$

Ecgonin — Benzoësäure.

Die in Freiheit gesetzte Bensoësäure verbindet sich mit noch unzersetztem Cocaïn und führt dieses nicht nur in Lösung über, sondern hindert auch dessen weitere Zersetzung. — Die nämliche Zersetzung findet statt, wenn Cocaïn aus heissem verdünnten Weingeist umkrystallisirt wird. Der ätherischen Lösung des Cocaïns kann beigemengtes Benzoylecgonin durch Behandlung mit Wasser entzogen werden. Das *Chlorhydrat* des Cocaïns $C_{17}H_{21}NO_4HCl$ enthält auf 1 Mol. Base = 1 Mol. Säure. Aus eiskaltem Wasser krystallisirt es mit 9,5 % Wasser in farblosen Prismen und entspricht der Formel $C_{17}H_{21}NO_4 . HCl + 2H_2O$. Wasserfrei wird es als krystallinisches Pulver erhalten durch Fällung seiner Lösung in Chloroform mittelst absolutem Aether. Das Salz schmilzt: nach Antrick bei 181—185°, nach Einhorn und Marquardt bei 181,5°, nach Hesse im Roth'schen Apparate bei 186°. Schon sehr geringe Verunreinigungen erniedrigen den Schmelzpunct bis zu 180°. Der aus einer wässerigen Auflösung des Cocaïnchlorhydrates durch Natriumcarbonat oder Ammoniak gefällte, bald krystallinisch werdende Niederschlag ist nach Liebermann und Giesel nicht Cocaïnhydrat, wie Squibb vermuthete, sondern wasserfreies Cocaïn. — Abgesehen von der Zersetzung des Cocaïns durch Säuren in Ecgonin, Benzoësäure und Methylalkohol sind folgende 2 Reactionen von Wichtigkeit: 1. Die Giesel'sche Permanganatreaction. Dieselbe gestattet den Nachweis von Cinnamylcocaïnmethylester. 2. Die Mezger'sche Chromatreaction, welche den Nachweis von Cocamin und ähnlichen Substanzen ermöglicht. — *Benzoylecgonin* $C_{16}H_{19}NO_4$. Dasselbe krystallisirt aus concentrirten heissen, wässerigen Lösungen in Form durchsichtiger Prismen, welche den Krystallen des Ammoniumoxalates ähneln. Die Krystalle enthalten 4 Mol. H_2O ($C_{16}H_{19}NO_4 + 4H_2O$), welche bei 100° theilweise, bei 120° völlig entweichen. Der Schmelzpunct des Benzoylecgonins (mit $4H_2O$) liegt nach Skraup bei 92°, Liebermann und Giesel bei 86—87°, Hesse fand 92°. Die wasserfreie Verbindung schmilzt nach Skraup bei 192—193°, nach Liebermann und Giesel bei 195°, Hesse fand 194°. Benzoylecgonin löst sich leicht in Aethylalkohol und Methylalkohol, auch in heissem Aceton und Chloroform und krystallisirt aus letzterem beim Erkalten in langen Nadeln. Die wässerige Lösung ist neutral. Mit Salzsäure bildet das Benzoylecgonin ein Salz. Die Ueberführung in Cocaïn ist bekannt. — *Ecgonin* $C_9H_{15}NO$, wird aus Cocaïn durch Erhitzen mit Salzsäure abgespalten. Es scheidet sich Benzoësäure ab und das Filtrat enthält Ecgoninchlorhydrat, welches durch Umkrystallisiren aus 93 %igem Alkohol rein und wasserfrei erhalten werden kann.

Die wasserfreien Krystalle schmelzen unter Aufschäumen nach Hesse bei 234—238°, nach Liebermann bei 246°, bei welcher Temperatur nach H. jedoch schon erhebliche Zersetzung eintritt. Aus Wasser krystallisirt das salzsaure Salz mit 1 Mol. Wasser, hat also die Formel $C_9H_{15}NO_3.HCl + H_2O$. Die freie Ecgoninbase kann aus dem salzsauren Salze entweder durch Behandeln mit Silberoxyd und Entfernung des Ueberschusses von Silber mittelst Schwefelwasserstoff erhalten werden, oder durch Eindampfen der Lösung des Chlorhydrates mit Baryumcarbonat und Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol. Sie krystallisirt aus absolutem Alkohol wasserfrei in vierseitigen hemiedrischen Formen, aus Wasser in farblosen Prismen mit 1 Mol. Wasser ($C_9H_{15}NO_3.H_2O$). Bei 130° werden die letzteren wasserfrei und schmelzen dann bei 197—198°; der von Liebermann angegebene Schmelzpunct 205° ist nach H. ohne Zweifel unzutreffend. Ecgonin ist schwer löslich in heissem Chloroform, Benzoësäuremethylester oder Acetessigester, krystallisirt aber aus diesen Medien unverändert aus. In Wasser ist es leicht löslich, die Lösung ist neutral. Ecgonin verbindet sich sowohl mit Säuren als auch mit Basen. — *Cocamin* $C_{38}H_{46}N_2O_8 + H_2O$. Diese Base war von Hesse 1886 in Paris-Coca zu etwa 0,6% gefunden worden. Behufs Reinigung des aus essigsaurer Lösung mit Ammoniak in Gegenwart von Petroleumäther ausgeschiedenen Roh-Cocamins wurde in der Weise verfahren, dass es von Neuem in Essigsäure gelöst, die Lösung mit Thierkohle geklärt und darauf mit Ammoniak gefällt wurde. Hesse wiederholte dieses Verfahren so oft, bis das Alkaloïd in Form eines gleichmässig krystallinischen Niederschlages sich abschied. Er hielt dasselbe zunächst für isomer mit Cocaïn und stellte die Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ auf. Spätere Analysen führten zu dem Ausdruck $C_{19}H_{23}NO_4 + {}^1/_2H_2O$, also, von dem Wassergehalte abgesehen, zu der von Liebermann für das Isatropylcocaïn aufgestellten Formel. Cocamin schmilzt bei 90—95°. Das 1 Mol. Wasser ist nicht als Krystallwasser vorhanden, weshalb Hesse die (obige) verdoppelte Formel vorzieht. Cocamin schmilzt bei 80°, zersetzt sich bei 124°. Mit Wasser auf 100° erhitzt erfährt es keine Zersetzung, beim Erhitzen mit Salzsäure wird es in Methylchlorid, Ecgonin und Cocasäure (= γ-Isatropasäure = Truxillsäure $C_9H_8O_2$) gespalten. Eine ähnliche Zersetzung erleidet es beim Erhitzen mit alkoholischer Barytlösung. Cocamin bildet nur amorphe Salze. Das saure Cocaminchromat ist amorph und unterscheidet sich dadurch von dem sauren Cocaïnchromat. Das Chlorhydrat hat die Zusammensetzung $C_{38}H_{46}N_2O_8.2HCl + 2H_2O$. Es wirkt als Anaestheticum schwächer als Cocaïn und ist nach Stockman ein Herzgift. Wie sich herausgestellt hat, ist das durch Spaltung des Cocamins erhaltene Ecgonin identisch mit dem aus Cocaïn dargestellten. — *Cocasäure* $C_{18}H_{26}O_4$ nennt Hesse das charakteristische Spaltungsproduct des Cocamins (das Radikal nennt er Cocamyl). Für dieselbe wurde zunächst die von Liebermann auf-

gestellte Formel $C_9H_8O_2$ acceptirt in der Annahme, dass die Cocasäure identisch sei mit der γ-Isatropasäure von Liebermann. Die später erhaltenen Resultate führten zu der oben angeführten verdoppelten Formel. Die Cocasäure ist eine zweibasische Säure, obgleich es noch nicht gelang, saure Salze derselben zu gewinnen. — *Ecgonyl-Cocasäure* $C_{27}H_{29}NO_6$ tritt als Zwischenproduct bei der Spaltung des Cocamins mittelst Salzsäure auf:



1. $C_{38}H_{46}N_2O_8 + 3H_2O = C_{27}H_{29}NO_6 + C_9H_{15}NO_3 + 2CH_4O$
   Cocamin — Ecgonylcocasäure — Ecgonin — Methylalkohol
2. $C_{27}H_{29}NO_6 + H_2O = C_{18}H_{16}O_4 + C_9H_{15}NO_3$
   Ecgonylcocasäure — Cocasäure — Ecgonin.

Sie entsteht auch beim Erhitzen des Cocaminchlorhydrates für sich auf 120°. Es ist das diejenige Substanz, welche H. früher als Cocrylsäure bezeichnete und mit der Formel $C_{18}H_{19}NO_4$ belegt hatte. — *Andere Coca-Alkoloïde.* Ausser dem Cocaïn und Cocamin sind aus Cocablättern seither noch andere basische Substanzen isolirt worden, nämlich Isatropylcocaïn oder Truxillin, Cocaïdin und Cinnamylecgonin-Methylester, welche mit Ausnahme des letztgenannten lediglich Gemische sind. *α-Isatropylcocaïn, Truxillin.* Dieses Gemisch war von Liebermann aufgefunden und zuerst Isatropylcocaïn, sodann Truxillin genannt worden, weil er es fälschlich als charakteristisch für die Truxillcoca ansah. Hesse hält diese Substanz für ein Gemisch von Cocamin mit einer durch Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung zu beseitigenden Verunreinigung. Die bei der Zerlegung dieses Basengemisches erhaltenen sauren Producte trennte Hesse durch Binden an Kalk, wobei ein lösliches und unlösliches Kalksalz resultirte. Die aus dem löslichen Kalksalz mittels Salzsäure niedergeschlagene Säure wurde in wenig heisser Essigsäure gelöst, aus welcher Cocasäure beim Abkühlen auskrystallisirt, während Homococasäure gelöst bleibt. Das unlösliche Kalksalz lieferte bei einer gleichen Behandlung mit Salzsäure ein analoges Product, welches aus der wässerigen Lösung mit viel Aether ausgeschüttelt wird. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heisser Essigsäure wurde *Isococasäure* beim Abkühlen erhalten, während *Homoisococasäure* in Lösung verblieb. Homococasäure $C_{19}H_{18}O_4$, Schmelzpunct 150°, krystallisirt in langen zarten Nadeln und ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, weniger in Wasser. Dargestellt wurden das Kupfer- und Silbersalz. — Isococasäure (δ-Isatropasäure und darauf β-Truxillsäure Liebermann's) ist isomer mit Cocasäure; die Reinigung geschah nach Hesse in der Weise, dass die Rohsäure in heissem 93%igen Alkohol gelöst und mit Ammoniak neutralisirt wurde, worauf das Ammoniumsalz auskrystallisirt. Wird die Säure aus demselben mit Salzsäure frei gemacht und aus Eisessig umkrystallisirt, so ist sie völlig rein. Die Isococasäure krystallisirt ohne Wasser aus Alkohol in concentrisch angeordneten Prismen; Schmelzpunct 200—201°. Hesse beschreibt das Ammonium-, Baryum- und Kupfersalz dieser Säure sowie deren Methylester.

— Homoisococasäure $C_{19}H_{18}O_4$ hinterbleibt beim Verdampfen der Eisessiglösung amorph. Man führt sie in das Natriumsalz über, krystallisirt um, zerlegt mit Salzsäure und schüttelt mit Aether aus, wobei lange farblose Prismen vom Schmelzpunct 162° gewonnen werden. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure lässt sich Homoisococasäure in Isococasäure überführen. Hesse nimmt daher an, dass die von Liebermann als Isatropylcocaïn bezeichnete Substanz ein Gemenge ist aus: Cocamin, ferner Isococamin und Homococamin. — *Cocaïdin* nannte Hesse eine von ihm für einheitlich gehaltene Base aus den Mutterlaugen des Cocaïnchlorhydrates, welches aus breiter Coca gewonnen war. Zum Unterschiede von Cocaïnhydrochlorid löste sich der amorphe Körper sehr leicht in einer Mischung von Chloroform und Aether und wurde wieder amorph gewonnen beim Verdampfen dieser Lösung. Bei der Zersetzung desselben mit verdünnter Salzsäure wurde eine Methylgruppe abgespalten und Ecgonin und Säuren gebildet. Die letzteren bestanden zu $^5/_6$ aus Benzoësäure, der Rest aus Cocasäure, Homococasäure und Isococasäure. *Cinnamylecgoninmethylester* kommt in breiter südamerikanischer Coca nur in sehr geringer Menge vor, häufig ist er wahrscheinlich ganz abwesend, dagegen ist er in Truxillcoca regelmässig und bisweilen in beträchtlicher Menge vorhanden. — *Hygrin* wurde von Lossen aus den Mutterlaugen des Cocaïns isolirt. Bignon glaubte, dass sich das Hygrin erst in den getrockneten Blättern bilde. Squibb verstand unter Hygrin augenscheinlich ein nicht flüchtiges Alkaloïd; desgleichen Howard, welcher das amorphe Cocaïn für eine Auflösung von Cocaïn in Hygrin hielt. Dagegen erhielt Stockman bei der Destillation von amorphem Cocaïn mit Wasser kleine Mengen einer flüchtigen, bei 170° siedenden Base. Hesse bezeichnete eine flüchtige Base, deren Analyse zur Formel $C_{12}H_{15}N$ führte, als Hygrin. Liebermann erklärte das sogenannte Hygrin für verschiedene Basen, von denen die niedrigst siedende die Formel $C_8H_{15}NO$, die höchst siedende die Zusammensetzung $C_{14}H_{24}N_2O$ habe. Nach den neueren Untersuchungen von Hesse scheint das sogen. Hygrin ein Umwandlungsproduct zu sein, welches sich erst im Verlauf der Fabrikation bildet. Für Denjenigen, welcher mit der Cocalitteratur nicht ganz auf dem Laufenden ist, dürfte der Hinweis erwünscht sein, dass die Anschauungen Hesse's von denen anderer Forscher, z. B. Liebermann's, gar nicht so erheblich abweichen. Ueber das Cocaïn selbst existirt kaum noch ein aufklärungsbedürftiger Punct. — Hesse beschliesst seine Arbeit mit einem Hinweis auf die Untersuchungen Einhorn's über die *Constitution des Cocaïns bezw. Ecgonins.* Einhorn leitet das Ecgonin vom Tetrahydropyridin ab und zwar ist dasselbe als Methyltetrahydropyridyl-β-oxypropionsäure zu betrachten. Hesse schliesst sich dieser Annahme an, da dieselbe eine ungezwungene Auslegung der Constitution der Zersetzungsproducte gestattet. Liebermann sucht eine Verwandtschaft zwischen Ecgonin und Tropin aufzufinden, und bei einem von Giesel in javanischen Cocablättern

neuerdings entdeckten neuen Alkaloïde (s. unten) ist Liebermann das auch gelungen. Da Ecgonin nur ein Atom Hydroxylwasserstoff enthält, kann auch nur ein Molekül in Reaction treten, wenn das Radikal einer einbasischen Säure, z. B. Benzoësäure, auf Ecgonin einwirkt. Andrerseits sind zwei Moleküle Ecgonin zur Reaction erforderlich bei Verwendung einer zweibasischen Säure bezw. des Radikals derselben, z. B. bei Cocamyl. (Unter dieser Bezeichnung versteht Hesse den Säurerest der Cocasäure. Das Cocamin ist daher als Cocamylecgoninmethylester zu bezeichnen, wie das Cocaïn als Benzoylecgoninmethylester, das Zimtsäurederivat als Cinnamylecgoninmethylester). Cocamin ist daher nach Hesse nicht $C_{19}H_{23}NO_4$, sondern der Formel $C_{38}H_{46}N_2O_8$ entsprechend zusammengesetzt.

In einer Erwiderung nimmt Liebermann [1]) ganz energisch seine Verdienste um die Erforschung der Cocabasen wahr und stellt an die Spitze seiner Ausführungen den Satz: „Ich leugne, dass Hesse bezüglich der Aufklärung der Chemie der Cocaïngruppe ein anderes als das bescheidene Verdienst besitzt, zufällig ein Nebenalkaloïd des Cocaïns aufgefunden zu haben, dessen Formel und Zersetzungsvorgänge er falsch angab“. Liebermann führt nun zur Begründung dieser Aeusserung an, dass allerdings vor ihm Hesse eine Nebenbase der Coca aufgefunden und als Cocamin beschrieben habe, dass aber er es gewesen sei, welcher die richtige Formel für diese Base und deren Zersetzung erschlossen habe. Diese Base $C_{19}H_{23}NO_4$ nannte Liebermann zunächst *Isatropylcocaïn*, später *Truxillin* (während Hesse der von ihm erhaltenen Base den Namen „Cocamin“ gab und derselben zunächst die Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ ertheilte, später $C_{19}H_{23}NO_4 + \frac{1}{2} H_2O$ als zutreffend zugab). Er habe ferner gezeigt, dass die von ihm gefundene Base sich glatt in Ecgonin, Methylalkohol und eine Säure $C_9H_8O_2$ spalten lasse. Diese Säure habe zwar Hesse schon vor ihm in Händen gehabt, aber dieselbe für Benzoësäure gehalten, während er (L.) gezeigt habe, dass diese Säure nicht Benzoësäure sei. Er habe diese Säure zunächst als *Isatropasäure* bezeichnet, nachdem sich aber herausgestellt hatte, dass sich diese Säure in 3 isomeren Modifikationen (γ, δ, ε) gewinnen lasse und dass diese in naher Beziehung zur Zimtsäure ständen, nämlich polymerisirte Zimtsäuren seien, habe er diese Säure *Truxillsäure* genannt (d. i. die „Cocasäure“ von Hesse). — Liebermann zeigt nun weiter, dass es ihm und Giesel gelungen sei, aus dem durch Spaltung des Truxillins erhaltenen Ecgonin das Cocaïn wieder aufzubauen, ausserdem unter Benutzung dieser Reaction noch andere, in der Natur bisher nicht beobachtete Cocaïne darzustellen. — Die Differenzen bezüglich der Schmelzpuncte der verschiedenen Spaltsäuren (α- und β-Truxillsäure) zwischen ihm und Hesse führt Liebermann darauf zurück, dass

[1]) Pharm. Journ. and Transact. 1891, Juli 25, S. 61 durch Pharm. Ztg. 1891, 487.

Hesse nicht mit reinen Substanzen gearbeitet habe. — Liebermann bemerkt ferner, dass er die Homococasäure und Homoisococasäure, welche die unbegreifliche Eigenthümlichkeit besitzen sollen, beim Behandeln mit Salzsäure in ihre niedrigeren Homologen Coca- und Isococasäure umgewandelt zu werden, als wohl bestimmte Substanzen nicht betrachten könne. Ferner kann die Base, welcher Hesse den Namen *Hygrin* giebt, keineswegs mit der Base übereinstimmen, welcher Liebermann diesen Namen zuertheilt hat.

O. Hesse [1]) erklärt in einer Entgegnung, dass nur sein Cocamin eine gut charakterisirte Base, das sog. Truxillin (Isatropylcocaïn) von Liebermann dagegen ein Gemenge sei, welches im Wesentlichen allerdings aus Cocamin bestehe. Die Formel des lufttrockenen bezw. unter gewöhnlichem Druck im Exsiccator getrockneten Cocamins sei und bleibe $C_{38}H_{46}N_2O_8 + H_2O$. Liebermann werde bei eingehenderem Studium in seinem „Gemenge“, dem Truxillin, diesen Wassergehalt sicher nachweisen können. Auch glaubt Hesse annehmen zu dürfen, dass Liebermann in nicht allzu ferner Zeit die Richtigkeit von Hesse's Schmelzpuncten für Cocasäure und Isococasäure bestätigen werde. Das Cocaïdin hat Hesse nur vorübergehend für eine einheitliche Substanz angesehen und nur vorläufig beschrieben. Die Anwesenheit von Zimtsäure in den Spaltungsproducten der Cocaalkaloïde habe Hesse schon 3 Monate vor Frankland's Veröffentlichung in einem Vortrage mitgetheilt. Die von Liebermann zur Benennung des Cocamins vorgeschlagene Wortform Truxillin sei nicht berechtigt, da das Vorkommen des Cocamins an die Truxillcoca durchaus nicht gebunden sei. Das Hygrin und zwar die früher von H. beschriebene fluorescirende Base, über welche kürzlich Giesel (s. unten) berichtete, hat Hesse bisher in den Mutterlaugen von Rohcocaïn nicht aufgefunden; Hesse bleibt daher bei seiner Ansicht von der Nichtexistenz des Hygrins in den Cocablättern bestehen.

Ueber ein *neues Alkaloïd der javanischen Cocablätter und Bemerkungen zum Hygrin;* von F. Giesel [2]). Die genannten Cocablätter enthalten bis zu 2 % Alkaloïde, aber nur sehr wenig Cocaïn; die Hauptmenge besteht aus amorphen Cinnamylverbindungen neben krystallisirbarem Cinnamylcocaïn sowie Truxillin. Bei der Verarbeitung von 20 kg dieser Alkaloïde wurde aus einer bestimmten Fraction der Basen 1 kg Cinnamylcocaïn gewonnen; aus den Mutterlaugen konnte Verf. als bromwasserstoffsaures Salz ein dem Cocaïn sehr nahe verwandtes Alkaloïd in der Menge von 80 g isoliren, welches die grösste Aehnlichkeit mit dem von Einhorn synthetisch aus Rechtsecgonin dargestellten und gleichzeitig von Giesel in den Mutterlaugen des synthetischen Cocaïns aufgefundenen Rechtscocaïn hat. Das bromwasserstoffsaure und salpetersaure Salz zeigt dieselbe Schwerlöslichkeit in Wasser wie Rechtscocaïn; ebenso erscheint die freie Base, aus Lösungen gefällt, als

1) Pharm. Journ. and Transact. 1891, August, 101.
2) Pharm. Ztg. 1891, 36, 419.

Oel, welches mit Aether ausgeschüttelt werden kann und nach dem Verdunsten desselben nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Schmelzpunct gegen 49° C. (Rechtscocaïn 46—47°). Während aber salzsaures Rechtscocaïn in Wasser ziemlich schwer, leichter in Alkohol löslich ist und in beiden Fällen in Nadeln krystallisirt, ist das salzsaure Salz der neuen Base in Wasser bedeutend leichter, etwas schwerer in Alkohol löslich und krystallisirt in beiden Fällen in kurzen schön ausgebildeten Formen. Die Salze des neuen Körpers werden noch aus sehr verdünnter Lösung mit Kaliumdichromat krystallinisch gefällt, während unter gleichen Verhältnissen Cocaïn und Rechtscocaïn klar bleiben oder nur ölige Trübungen geben. Der polarisirte Lichtstrahl wird nicht merkbar abgelenkt. Concentrirte Salzsäure spaltet die Base in Benzoësäure und das salzsaure Salz eines Ecgonins in den für Cocaïn berechneten Mengenverhältnissen, ohne wie Rechtscocaïn ein in conc. Salzsäure schwer lösliches Zwischenproduct (salzsaures Rechtsbenzoylecgonin) zu geben. Die freie Spaltbase erstarrt beim Verdunsten im Exsiccator zu einer strahligen, sehr hygroscopischen und — zum Unterschied von Rechtsecgonin — in absolutem Alkohol leicht löslichen Krystallmasse. Wahrscheinlich ist das neue Alkaloïd ein isomeres oder homologes Cocaïn. — In den schmalblättrigen amerikanischen Truxilloblättern ist dasselbe nicht vorhanden; dagegen fand sich wie bei den Javablättern in geringer Menge eine in salzsaurer und schwefelsaurer Lösung blau fluorescirende flüchtige Base, welche der von Hesse als *Hygrin* beschriebenen vollkommen gleicht. — Im Anschluss hieran sieht sich Giesel veranlasst nochmals zu betonen, dass das von ihm an Liebermann zu dessen Untersuchungen übermittelte *Hygrin* von dem Hesse'schen Hygrin gänzlich verschieden ist, welch letzteres, wie Hesse neuerdings selbst erklärt, kein natürlicher Bestandtheil der Blätter, sondern erst durch die Einwirkung unreiner, zur Extrahirung der Cocabasen verwendeter Materialien entstanden ist. Allerdings ist das von Giesel dargestellte Hygrin (Rohhygrin) keine einheitliche Substanz, sondern besteht aus einer Reihe naheverwandter Basen, jedenfalls aus den Körpern, welche Lossen mit dem Namen Hygrin belegt. Giesel's Hygrin ist sehr gut löslich in kaltem Wasser, etwas weniger in der Wärme, die Lösung eines Salzes dieses Hygrins fällt also erst auf Zusatz sehr grosser überschüssiger Mengen Alkali oder Alkalicarbonat; Hesse's Hygrin ist in Wasser so gut wie unlöslich und fällt aus wässeriger Lösung eines Salzes sofort nach Uebersättigung mit Alkali. Giesel's Hygrin, ein eigenthümlicher Bestandtheil der Cocablätter, findet sich in grosser Menge in den wässerigen alkalischen Fällungslaugen des Rohcocaïns, Hesse's Hygrin aber im Rohcocaïn selbst. Letzteres fluorescirt in kleinsten Mengen und ist gegen Kaliumpermanganat in angesäuerter Lösung ziemlich beständig; Giesel's Hygrin wird durch letzteres zerstört und zeigt keine Fluorescenz. Auch die Darstellungsmethoden beider Hygrine sind verschieden.

Eine eingehendere Untersuchung des von Giesel in javanischen Cocablättern neu aufgefundenen Nebenalkaloïdes hat C. Liebermann[1]) ausgeführt. Es hat sich dabei herausgestellt, dass dies Nebenalkaloïd kein eigentliches Cocaïn mehr ist; denn die Spaltbase desselben erwies sich nicht als Ecgonin, sondern als das um 1 Molekül CO_2 ärmere ψ-Tropin. Hierdurch wird die Cocaïngruppe der Atropingruppe auch materiell statt bisher nur theoretisch genähert. Das neue Alkaloïd ist *Benzoyl-ψ-Tropeïn,* $C_8H_{14}NO(C_7H_5O)$. Die freie Base erstarrt strahlig krystallinisch, schmilzt bei 49°, ist optisch inactiv und in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin leicht löslich. Tröpfelt man in die ätherische Lösung derselben alkoholische Salzsäure, so fällt salzsaures Benzoyl-ψ-Tropeïn, $C_8H_{14}NO(C_7H_5O)HCl$, in weissen Nadeln aus, welche bei 271° schmelzen und in Wasser leicht löslich sind. Beim Erhitzen der Base mit reiner Salzsäure am Rückflusskühler wird sie leicht gespalten in Benzoësäure und eine Base, welche durch Alkalicarbonat nicht fällbar ist: $C_8H_{14}NO(C_7H_5O) + HCl + H_2O = C_7H_6O_2 + C_8H_{15}NO.HCl$. Die Benzoësäure wurde ausgeäthert, die salzsaure Base zur Krystallisation eingedampft, durch starke Natronlauge zersetzt, und die freie Base mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers scheidet sich die Base $C_8H_{15}NO$ in hübschen, bei 106 bis 107° schmelzenden Nadeln aus. Dieselbe erwies sich als identisch mit dem von Ladenburg und Roth aus der Spaltung des Hyoscins erhaltenen ψ-Tropin. Das neue in der javanischen Coca enthaltene Alkaloïd erweist sich demnach als monobenzoylirtes ψ-Tropin und gehört zu denjenigen Körpern, welche Ladenburg als Tropeïne bezeichnet, wozu auch das Atropin gehört. Die Synthese des Benzoyl-ψ-Tropeïns aus den Spaltungsproducten, in bekannter Weise ausgeführt, geht flott von statten, das erhaltene Benzoyl-ψ-Tropeïn ist mit der natürlichen Base vollständig identisch. Durch Ersetzung der Benzoësäure durch Zimtsäureanhydrid wurde synthetisch das *Cinnamyl-ψ-Tropeïn,* $C_8H_{14}NO(C_9H_7O)$ gewonnen. Es schmilzt bei 87 bis 88° und ist sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich. Liebreich untersuchte auf Veranlassung von Liebermann das chlorwasserstoffsaure Salz des Benzoyl-ψ-Tropeïns auf mydriatische Wirkungen und fand, dass dasselbe kein eigentliches Mydriaticum ist, am Kaninchenauge dagegen eine sehr starke lokale Anästhesie bewirkt, welche von einer leichten Erweiterung der Pupille begleitet ist.

Wie Liebermann schon früher mittheilte, ist das *Hygrin* aus Coca-(Truxillo-)Blättern keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch einer grösseren Anzahl flüssiger Basen. Von denselben wurden bis jetzt die niedrigst und eine hochsiedende in reinem Zustande erhalten. Erstere, als „niedrig siedendes Hygrin" bezeichnet, hat die Zusammensetzung $C_8H_{15}NO$, letztere — „hochsiedendes Hygrin" — die Formel $C_{14}H_{24}N_2O$. Beide wurden jetzt

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 2336.

von C. Liebermann und O. Kühling [1]) auch erhalten aus einem Hygrin, welches als Nebenproduct aus peruanischen Cuscoblättern gewonnen worden war. Das salzsaure Salz $C_8H_{15}NO.HCl$ des niedrig siedenden Hygrins wird durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung in hübschen Krystallen erhalten, wenn jede Spur von Feuchtigkeit vermieden wird. — Analog wurden das brom- und das jodwasserstoffsaure Salz des hochsiedenden Hygrins, $C_{14}H_{24}N_2O.2HBr$, bezw. $C_{14}H_{24}N_2O.2HJ$ erhalten. — Bei der Oxydation des Hygrins der Formel $C_8H_{15}NO$ mittels Chromsäure gelangten die Verfasser zur *Hygrinsäure*, $C_6H_{11}NO_2$. Dieselbe bildet schöne weisse, zu Rosetten vereinigte Nadeln, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, unlöslich in Aether und Benzol. Das hygrinsaure Kupfer, $(C_6H_{10}NO_2)_2Cu$, krystallisirt in hellen blauen Nadeln, die in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Chloroform etwas schwerer löslich, unlöslich in Aether und Benzol sind. Salzsaure Hygrinsäure, $C_6H_{11}NO_2.HCl$, wird erhalten durch Befeuchten der Säure mit Salzsäure und Trocknen über Aetzkalk, sowie darauf folgendes Lösen in Alkohol und Ausfällen mit absolutem Aether, wobei sich die Verbindung in hübschen Nadeln ausscheidet.

Cocaïnreactionen. E. Schell [2]) macht darauf aufmerksam, dass salzsaures Cocaïn mit Calomel in geringen Mengen trocken gemischt, schon beim Anhauchen, bezw. sonstigem Befeuchten sofortige Schwärzung des Gemisches herbeiführe. Diese Eigenschaft zeigt nach Schell ausser dem Cocaïn bedingungsweise nur das reine Atropin, indem dieses in der Hitze oder bei Anwendung eines Gemisches von Alkohol und Wasser Calomel schwärzt, nicht aber beim Betupfen mit kaltem Wasser allein oder beim blossen Anhauchen. Das reine Cocaïn selbst giebt die Reaction nicht, nur dessen salzsaures Salz.

Die von Schell mitgetheilte Reaction des Cocaïnhydrochlorids gelingt, wie F. A. Flückiger [3]) mittheilt, ebenso gut, wenn man Calomel und Cocaïnhydrochlorid mit Weingeist befeuchtet. Unrichtig ist dagegen die Angabe, dass eine Reaction zwischen dem freien Cocaïn und dem Calomel ausbleibe, denn beim Kochen der beiden Substanzen mit Wasser (dagegen nicht mit Weingeist) tritt Reduction ein. — Zu der von Vitali (Boll. farmac. 1890, Dec.) neuerdings aufgefundenen Reaction des Cocaïns und dessen Salze (Erhitzen einer Spur in Schwefelsäure von 1,84 sp. G., bis eben die schweren Dämpfe der Säure sich zu entwickeln beginnen; lässt man sodann ein Körnchen Kaliumjodat in die heisse Flüssigkeit fallen, so nimmt diese bald grüne Farbe an und bei stärkerem Erhitzen entweicht Jod), bemerkt Flückiger, dass er die weitere Angabe Vitali's, dass alsdann, vom Jod abgesehen, die Mischung blau werde, nicht bestätigt finden, sondern nur Rothfärbung

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 407. 2) Journ. de Pharm. f. Elsass-Lothringen 1891, 8; durch Pharm. Ztg. 1891, 55. 3) Pharm. Ztg. 1891, 36, 72.

schliesslich beobachten konnte. Dieses Verhalten des Cocaïns kommt im Grunde nicht diesem, sondern der daraus durch die Schwefelsäure abgespaltenen Benzoësäure zu und scheint dieser eigenthümlich zu sein. Hierauf beruht auch die von Schärges und Lerch (s. Jahresber. 1889 S. 401) angegebene Reaction — Eine auf die Bildung von Benzoësäureester ausgehende Zersetzung des Cocaïns empfiehlt endlich mit Recht *Ferreira da Silva* (Journ. de Pharm. XXII. 1890. 345); nur findet Flückiger, dass man den angenehmen Estergeruch, der sich durch Beständigkeit auszeichnet, viel einfacher hervorrufen kann, indem man eine Spur Cocaïn (oder Hydrochlorid) mit concentrirter Schwefelsäure im Rohre erhitzt, bis die Wandungen anfangen, kleine Krystallflitter von Benzoësäure zu zeigen.

Bezüglich der Geruchsreaction für Cocaïn fand Campbell Stark[1]) in Bestätigung der Angabe von Ferreira da Silva, dass Cocaïn, sowie dessen Salze, mit 1—2 Tropfen Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft und darauf mit alkoholischer Aetzkalilösung befeuchtet, einen intensiven Geruch geben, der jedoch nicht pfefferminzartig, sondern vielmehr an Citronella erinnernd ist. Kein anderes, dieser Prüfung unterzogenes Alkaloïd zeigte einen ähnlichen Geruch. Nur Eserin entwickelte dabei einen carbylaminartigen Geruch.

Die Cocaïnreaction Ferreira da Silva's hat Patein[2]) zum practischen Gebrauch dahin modificirt, dass er die cocaïnhaltige Substanz auf einem Uhrglase in Alkohol vertheilt und hierauf mit Aetzkali in Substanz versetzt. Beim Umrühren soll der Geruch nach Benzoëäther intensiv und nachhaltig hervortreten, selbst wenn das Cocaïn nur in Milligrammen vorhanden ist.

Ueber *Cocaïn- und Ecgoninreactionen* berichtete Dioscoride Vitali[3]). Die Cocaïnreaction beruht auf der Einwirkung von Schwefelsäure, Jodsäure und Wärme auf das Cocaïn; sie ist sehr empfindlich und zeigt noch 0,00005 g Chlorhydrat, bezw. 0,000044 g freies Cocaïn an. Uebergiesst man eine kaum wahrnehmbare Menge salzsaures Cocaïn mit $^1/_2$ bis 1 cc H_2SO_4 und setzt nach Auflösen des Cocaïns, das durch Umrühren mit einem Glasstab befördert werden kann, dessen ungefähre dreifache Menge Kalium- oder Natriumjodat oder auch Jodsäure hinzu und erwärmt zunächst gelinde auf dem Wasserbade, so bilden sich zuerst hellgrüne, dann grasgrüne und zuletzt tiefblaue Streifen. Bei stärkerem Erhitzen wird die Flüssigkeit violett und stösst auch ebenso gefärbte Dämpfe aus. Aehnliche, aber dennoch durch die Art und das Auftreten der Färbung sich unterscheidende Reactionen wurden auch mit anderen Alkaloïden erhalten. Auch das dem Cocaïn so nahestehende Ecgonin verhält sich ganz anders, und da das Cocaïn sich bekanntlich beim Erhitzen mit Säuren in Ec-

1) Pharm. Journ. Transact. 1891, 848; durch Pharm. Ztg. 1891, 186. 2) Répert. de Ph. 1891 No. 6. 3) L'Orosi 1891 No. 14 durch Apoth.-Ztg. 1891, 247.

gonin, Benzoësäure und Methylalkohol spaltet, lag der vom Verfasser auch gezogene Schluss nahe, dass die dem Cocaïn characteristische Reaction nur dem Methylalkohol oder der Benzoësäure zuzuschreiben sei. Er erhielt denn auch thatsächlich mit Benzoësäure, Schwefelsäure und Jodsäure dieselben Farbenerscheinungen, wie mit Cocaïn. Cocaïn kann man folgendermaassen vom Ecgonin unterscheiden: Der Lösung von einer Spur Cocaïn in 2 cc concentrirter H_2SO_4 giebt man einen Tropfen einer schwefelsauren Lösung $KMnO_4$ (1:200) zu, es tritt alsbald eine violette, beim Umrühren wieder verschwindende Färbung auf, die sich bei wiederholtem $KMnO_4$-Zusatz aufs neue bemerkbar macht, beim Umrühren wieder verschwindet und so fort. Das Ecgonin jedoch giebt beim erstmaligen $KMnO_4$-Zusatz eine gelbe, und erst bei nochmaligem eine violette Färbung, die sich von der des Cocaïn jedoch durch grössere Beständigkeit auszeichnet. — Ferneres Unterscheidungsmerkmal ist jodhaltiges Jodkalium, das mit Cocaïn runde, schwarze Kügelchen, mit Ecgonin einen gelblichrothen krystallinisch werdenden Niederschlag liefert. Das dem Körper einverleibte Cocaïn geht nach Eigenversuchen des Verfassers nur in geringster Menge in den Harn über, unter den Zerfallsproducten findet sich anscheinend auch kein Ecgonin.

Auf die *Veränderungen des Cocaïnhydrochlorids mit Quecksilberoxyd sowie auf die grosse Zersetzbarkeit des Cocaïns* überhaupt wies A. Brunner[1]) hin. Wird Quecksilberoxyd mit Cocaïnhydrochlorid und einem Fettkörper gemischt, so zeigen derartige Salben nach einiger Zeit statt der schmerzstillenden eine ausgeprägt ätzende Wirkung, infolge der Umwandlung des Quecksilberoxyds in Quecksilberoxychlorid, welche je nach den Mengenverhältnissen des Hydrochlorids zum Oxyd, der Innigkeit und dem Alter der Mischung verschieden sein kann. Welche Oxychloride entstehen, und ob hierbei auch Sublimatbildung stattfinden kann, will Verf. noch berichten. (Die von demselben beregte Erscheinung, dass in einem Gemisch von Cocaïnhydrochlorid und Silbernitrat mit Vaselin weder der Höllenstein in Folge seiner Umsetzung in Chlorsilber zu der beabsichtigten Wirkung gelangt noch auch das Cocaïn in der gewünschten Form erscheint, lässt sich nach der Red. der Apoth.-Ztg. hinaushalten, wenn man Silbernitrat gelöst mit dem Vaselin innig mischt und dann erst Cocaïnhydrochlorid zusetzt).

Isoecgonin gewinnt man nach C. F. Böhringer & Söhne (D. R. P.)[2]) bei der Einwirkung ätzender Alkalien (Kalilauge und Natronlauge) oder alkalischer Erden (Aetzbaryt) oder kohlensaurer Salze (wie Soda u. s. w.) auf Cocaïn, Ecgonin und die vom Ecgonin sich ableitenden sog. Nebenalkaloïde des Cocaïns. Die Darstellung des Isococaïns, der Benzoylisoecgonin-aethyl-, -propyl-, -isobutyl- und amylesters geschieht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die entsprechenden Isoecgoninester oder

1) Apoth.-Ztg. 1891. VI. 86. 2) Durch Pharm. Centralh. 1891, 420.

durch Esterificirung des Benzoylisoecgonins mittels der entsprechenden Alkohole und Salzsäure. Isovaleryl-, Cinnamyl- und Phthalylisoecgoninmethylester werden erhalten durch Behandlung des Isoecgoninmethylesters mit Isovaleryl-, Cinnamyl- und Phthalylchlorid. Die solcher Art gebildeten neuen Alkaloïde sollen zu medicinischen Zwecken Verwendung finden, insbesondere ist das Isococaïn dadurch von dem gewöhnlichen Cocaïn ausgezeichnet, dass man damit viel schneller Anästhesie zu bewirken vermag.

Tropinsäure; Oxydation des Links- und Rechtsecgonins und des Tropins; von C. Liebermann[1]). Wie früher (s. Jahresber. 1890, 430) berichtet wurde, erhielt Liebermann bei der Oxydation von Linksecgonin zwei Säuren, die schon bekannte Tropinsäure, $C_6H_{11}N(COOH)_2$, und eine neue, jetzt von ihm als *Ecgoninsäure* bezeichnet. Die Tropinsäure ist rechtsdrehend. — Die Ecgoninsäure besitzt die Formel $C_7H_{11}NO_3$, ist einbasisch und linksdrehend. Bei der Oxydation von Rechtsecgonin mit Chromsäure erhielt Liebermann 2 Säuren, welche mit den aus dem gewöhnlichen oder Linksecgonin erhaltenen völlig identisch waren. Bei der Oxydation des Tropins wurde neben der Tropinsäure eine Säure von der Zusammensetzung der Ecgoninsäure, $C_7H_{11}NO_3$, erhalten, die aber einen um fast 30° niedrigeren Schmelzpunct zeigte, was aber vermuthlich auf einer Verunreinigung beruht. Die Tropinsäure aus Tropin erwies sich als optisch inactiv. Es entsteht demnach bei der Oxydation mit Chromsäure aus den optisch activen Ecgoninen optisch active Tropinsäure, aus dem optisch inactiven Tropin dagegen inactive Tropinsäure.

Coffeïn. H. Molisch lässt zum *Nachweis von Coffeïn in Pflanzentheilen* ein oder mehrere dünne Schnitte auf dem Objectträger in ein Tröpfchen concentrirter Salzsäure legen, nach etwa einer Minute ein Tröpfchen Goldchlorid (etwa 3 %) zufügen und dann unter dem Mikroskop bei schwacher Vergrösserung beobachten. Wenn ein Theil der Flüssigkeit verdampft ist, schiessen am Rande des Tropfens mehr oder minder lange, gelbliche, büschelig ausstrahlende, sehr feinspitzige, charakteristisch aussehende Nadeln von salzsaurem Coffeïn-Goldchlorid an. Der Nachweis des Coffeïns nach dieser Methode ist nach den Erfahrungen von T. F. Hanausek[2]) ein durchaus zuverlässiger, indess ist dem Verfasser bei diesen Untersuchungen ein eigenthümliches, (allerdings schon bekanntes, aber vielleicht nicht genügend berücksichtigtes) Verhalten des Goldtrichlorids zur Salzsäure aufgefallen: wenn nämlich die Goldtrichloridlösung etwas stärker als 3 % ist, so schiessen beim Zufügen eines Tropfens dieser Lösung zu concentrirter HCl beim Verdunsten gleichfalls Krystalle an, die aber niemals feinspitze und niemals büschelig ausstrahlende Nadeln bilden, sondern theils sehr kurze, zickzackartig angeordnete, theils auffallend lange gelbe Stäbchenprismen, ferner

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 24, 606.
2) Zeitschr. d. allg. Oesterr. Ap.-Ver. 1891, 606.

Tafeln mit rechtwinkligen Vorsprüngen von der Zusammensetzung $AuCl_3$, 3HCl . $4H_2O$. Eine Verwechselung dieser Krystalle mit denen des Coffeïn-Goldtrichlorids ist demnach bei einiger Aufmerksamkeit nicht gut möglich.

P. Siedler[1]) hat die gebräuchlichsten *Methoden der Extraction des Coffeïns* einem vergleichenden Studium unterzogen, als dessen Ergebniss festzustellen ist, dass die Extraction mittels Chloroform und Magnesia die besten Resultate giebt. Das erhaltene Product ist fast chemisch rein. Dabei muss jedoch die Extraction in einem Soxhlet'schen Apparate geschehen und die zu extrahirende Mischung in höchst fein gepulvertem Zustande zur Verwendung kommen.

Coffeïnsalze, ihre Darstellung und Zusammensetzung; von M. W. Snow[2]). Die Versuche des Verfassers zeigten, dass sich bei der Mischung äquivalenter Mengen Coffeïns und organischer Säure in Gegenwart eines Ueberschusses von Wasser kein Salz bildet, bei zu wenig Wasser findet dasselbe statt. Ueberlässt man jedoch erstere Mischung einer freiwilligen Verdunstung, so entsteht bei gewisser Concentration ein wahres krystallinisches Salz, welches sich zwischen die Krystalle des noch nicht verbundenen Alkaloïds einlagert, es vollzieht sich ein fortschreitendes Eingehen des Alkaloïds in die Verbindung. Je concentrirter die Säure, desto besser in der Regel das Resultat; man trägt in dieselbe das sich schnell lösende Alkaloïd unter Umrühren ein, oder überlässt bei grosser Verdünnung die Masse sich selbst und damit der Verdunstung. Coffeïnoxalat und -salicylat krystallisiren leicht aus verdünnten Säuren, nicht zu verdünnte sind zur Darstellung des Bromhydrats, Chlorhydrats und Nitrats nöthig. Bei Anwendung von Chloroform genügt zur Bildung ein blosses Mischen der einzelnen Chloroformlösungen von Alkaloïd und Säure, man filtrirt und lässt dann krystallisiren. In den so erhaltenen Salzen bestimmt Verfasser die Säure vermittelst alkalischer Lösungen mit Hülfe von Phenolphtaleïn, das Coffeïn durch Ausschütteln mit Chloroform, das Krystallwasser durch Differenz. Das Chlorhydrat zersetzt sich schon gänzlich bei 75°, das Sulfat dagegen ist bei 100° noch beständig, Bromhydrat und Nitrat zersetzen sich erst über 75°. Mit anorganischen Säuren bildet das Coffeïn leicht Salze, ebenso sind mehrere organische Salze, wie das Salicylat, Benzoat und Oxalat leicht darzustellen. Flüchtige Säuren bilden unbeständige Verbindungen.

Snow[3]) stellte das Coffeïnhydrochlorat, $C_8H_{10}N_4O_2HCl_2H_2O$, das Coffeïn. hydrobromicum, $C_8H_{10}N_4O_2HBr_2H_2O$, Coffeïn. nitric., $(C_8H_{10}N_4O_2HNO_3)_2H_2O$, Coffeïn. sulf., $(C_8H_{10}N_4O_2)_2H_2SO_4$, dar. Die beiden ersteren haben 2 Moleküle Krystallwasser, beim Nitrat ist die Krystallwasserfrage noch nicht geklärt, obwohl es Biedermann mit 1 Molekül H_2O schreibt, das von dem Verfasser unter-

1) Ber. d. pharm. Ges. 1891, 178. 2) Journ. de Pharm. et de Ch. 1891, No. 9, 396. 3) The pharm. Journ. and Transact. 1891, No. 1096, 1185.

suchte normale Sulfat, $(C_8H_{10}N_4O_2)H_2SO_4$, ist ohne Krystallwasser; ferner stellte er das ohne Krystallwasser krystallisirende Salicylat und Oxalat, sowie das noch freie Säure enthaltende Benzoat und das noch freies Alkaloïd enthaltende Valerianat dar. Dem Oxalat kommt die Formel $(C_8H_{10}N_4O_2)_2H_2C_2O_4$ und dem Salicylat die Formel $C_8H_{10}N_4O_2HC_7H_5O$ zu.

Coffeïnum trijodatum, richtiger jodwasserstoffsaures Dijodcoffeïn $(C_8H_{10}N_4O_2JHJ_2)_2 + 3H_2O$, bildet lange, metallglänzende, dunkelgrüne Prismen, welche sich in Alkohol leicht auflösen. Wird „Coffeïntrijodat" mit Wasser geschüttelt, so geht Jod in die Flüssigkeit über [1]).

Cholat und Chuit [2]) empfehlen als *charakteristische Reaction für Kola*, den Aufguss derselben im Wasserbade einzudampfen; der hierbei auftretende eigenthümliche, scharfe und widerliche Geruch ist ein untrügliches Erkennungsmittel der Droge und entwickelt sich beim Abdampfen weingeistiger, wässeriger und weiniger Auszüge. Zum *Nachweis des Coffeïns* in der Tinctur und in anderen Kola-Präparaten werden dieselben mit gelöschtem Kalk eingedampft und der Rückstand mit Chloroform oder Alkohol ausgezogen. Das in diesem Auszuge enthaltene Coffeïn ist durch die charakteristischen Reactionen leicht nachzuweisen. Auch die Anwesenheit von Tannin, welches in den Kolanüssen in ziemlicher Menge enthalten ist, kann zur Beurtheilung von Kola-Präparaten dienen. Nach den Angaben der Verfasser kann man mit verdünntem (20 %igen) Alkohol den grössten Theil der wirksamen Bestandtheile ausziehen. Malaga, Madeira eignen sich daher ganz gut zum Ausziehen der Kolanüsse. Die Kolaweine enthalten kein Eisen, welches in den Früchten wohl vorhanden ist, jedoch durch den Tanningehalt grösstentheils zur Ausscheidung gelangt. Zur vollständigen Erschöpfung der wirksamen Bestandtheile müsste man eine saure Tinctur durch geringen Zusatz von Essigsäure oder Salzsäure herstellen.

Coniumalkaloïde. E. Merck [3]) ist es vor Kurzem gelungen, aus den Samen von Conium maculatum eine neue Base zu isoliren. Dieselbe findet sich in sehr geringer Menge in den höchst siedenden Antheilen des Rohconiins, aus welchen sie durch fractionirte Destillation im Vacuum und nachheriges öfteres Umkrystallisiren im reinen Zustande erhalten wurde.

A. Ladenburg und G. Adam [4]) haben dieses neue Coniumalkaloïd des Näheren untersucht. Dasselbe ist ein weisses, in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht lösliches Pulver. Es hat die Zusammensetzung des Konhydrins, $C_8H_{17}NO$, und wurde deshalb, da es diesem auch sehr ähnlich ist, als *Pseudokonhydrin* bezeichnet. Es ist eine starke, bei 229 bis 231° siedende Base. Das Destillat erstarrt sofort krystallinisch; der

1) E. Merck's Jahresber. 1891. 2) durch Pharm. Centralh. 1891, 319. 3) E. Merck's Jahresber. 1891. 4) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 1671.

Schmelzpunct liegt bei 100 bis 102°, jedoch sublimirt es schon vorher in feinen Nadeln. — Das Chlorhydrat, $C_8H_{17}NO.HCl$, bildet farblose, etwas hygroskopische, in Wasser und Alkohol, auch in Aether sehr leicht lösliche Krystalle. Das Pseudokonhydrin ist eine secundäre Base. Im geschlossenen Rohre mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor erhitzt wurde ein Jodür der Formel $C_8H_{16}NJ.HJ$ gebildet. Der Versuch, aus diesem Jodür durch Reduction zum Coniin oder einer isomeren Base zu gelangen, führte wegen mangelnden Materials nicht zum Ziele. Es konnte jedoch festgestellt werden, dass dabei eine flüchtige Base entstand. Auch beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure bildet sich eine flüchtige, mit Wasserdämpfen leicht übergehende Base. Ladenburg hat schon früher die Aehnlichkeit des Konhydrins mit dem Pipekolylmethylalkin, $C_5H_9(CH_2.CHOH.CH_3)NH$ betont und daraus geschlossen, dass ersterem eine der beiden Formeln $C_5H_9(CHOH.CH_2.CH_3)NH$ oder $C_5H_9(CH_2.CH_2.CH_2OH)NH$ zukomme. Es lag jetzt nahe, diese beiden Formeln den beiden neben Coniin in Conium maculatum vorkommenden Basen, Konhydrin und Pseudokonhydrin, zuzuschreiben. Es wurde zum Vergleich das α-Lutidylalkin, $C_5H_4(CH_2.CH_2.CH_2OH)N$, dargestellt und dann durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung in α-Lupetidylalkin, $C_8H_{17}NO = C_5H_9(CH_2.CH_2.CH_2OH)NH$ übergeführt. Dasselbe war jedoch weder mit dem Konhydrin noch mit dem Pseudokonhydrin identisch. Es sind 4 isomere Verbindungen der Formel $C_8H_{17}NO$ bekannt, welche sich sehr nahe stehen: 1. Pipekolylmethylalkin, $C_5H_9(CH_2.CH_2OH.CH_3)NH$; Siedep. 224 bis 226°. 2. Konhydrin, Siedep. 226°. 3. Pseudokonhydrin, Siedep. 229 bis 231°. 4. Lupetidylalkin, $(C_5H_9(CH_2.CH_2.CH_2OH)NH$, Siedep. 232 bis 234°. Die Constitution des Konhydrins und des Pseudokonhydrins bleibt vorläufig noch unbekannt.

Methylconiin. Ladenburg hat vor Kurzem gefunden, dass in secundären und primären Basen der an Stickstoff gebundene Wasserstoff sich leicht durch Alkyl ersetzen lässt bei der Behandlung mit alkylschwefelsaurem Kalium. M. Passon[1]) stellte auf diese Weise durch Einwirkung von methylschwefelsaurem Kalium auf Coniin das Methylconiin, $C_9H_{19}N$, dar. Die reine Base ist ein vollständig farbloses, leicht bewegliches Oel. Sie schwimmt auf dem Wasser, siedet bei 175,5° und hat einen an Koniin erinnernden, etwas fauligen Geruch. Das Chlorhydrat, $C_9H_{19}N.HCl$, schmilzt bei 188 bis 189°, über 240° sublimirt es und schiesst an den kälteren Theilen des Gefässes in weissen Nadeln an. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt aus letzterem in schönen, weissen Nadeln. Beim Reiben zwischen den Fingern tritt, wie beim salzsauren Coniin, der Geruch nach freier Base auf. Die physiologische Wirkung gleicht durchaus der des Coniinchlorhydrats.

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 24, 1678.

Curarin. Das Curarealkaloïd charakterisirt sich durch seine Unlöslichkeit in den meisten neutralen Lösungsmitteln, in Wasser ist es jedoch löslich. Die Curarinsorten des Handels sind lediglich gereinigte und entfärbte Extracte, die ausser dem Curarin des Handels noch zwei andere Alkaloïde enthalten. Lösungsmitteln gegenüber verhalten sie sich wie Curarin, besitzen jedoch nicht dessen Wirkung. Von diesem trennt man sie nach Laborde und Meillière[1] vermittelst der verschiedenen Geschwindigkeiten, mit der sie dialysiren. Das Curarin selbst wird in ein Zinkcadmiumdoppelsalz übergeführt, welches man hernach durch H_2S zersetzt. Die Reinigung des so erhaltenen Curarins geschieht durch 80grädigen kochenden Alkohol. In etwas weniger reinem Zustande kann man das Curarin durch Ausziehen des Curare vermittelst Chloroform erhalten, dem man eine gewisse Menge Phenol zugefügt hat.

Ueber *Cytisin und über die Identität von Cytisin und Ulexin,* nach Untersuchungen J. van de Moer's, mitgetheilt von P. Cl. Plugge[1]. In seiner Einleitung bespricht van de Moer zunächst die mannigfachen Litteraturangaben über die verschiedenen, der Gruppe der Leguminosen zugehörigen Cytisusarten und betont, dass diese Gewächse sich einestheils als giftige, anderntheils als für die Gesundheit völlig unschädliche, ja sogar zu Nahrungs- oder Futtermitteln dienende Pflanzen in der Natur vorfinden. Verfasser giebt nun im Anschluss hieran einen kurzen Ueberblick über die Arbeiten, welche die Isolirung des im Goldregen enthaltenen giftigen Bestandtheiles, des Cytisins, zum Gegenstand haben. Besondere Aufmerksamkeit widmet er der von Husemann und Marmé angewandten Bereitungsweise des genannten Alkaloïdes aus Cytisus Laburnum, verfehlt jedoch nicht, einige wichtige Bedenken gegen diese Methode anzuführen, und schlägt schliesslich nachfolgendes Verfahren vor, das allen bisher bekannten entschieden vorzuziehen sei. Zur Ausführung desselben wurde der feingemahlene Samen wiederholt mit kaltem Wasser ausgezogen, wobei eine milchige, sauer reagirende Flüssigkeit erhalten wurde, die nach dem Absetzen und Abgiessen durch Ausfrieren möglichst concentrirt wurde. Die auf diese Weise sich ergebende Flüssigkeit wurde nunmehr zur weiteren Reinigung mit einer gesättigten Lösung neutralen Bleiacetats gefällt, das Filtrat hierauf von dem noch darin enthaltenen Blei durch Schwefelwasserstoff befreit und der Auszug nach dem Austreiben des Schwefelwasserstoffs und Alkalisiren mit Natronlauge wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Die durch Abdestilliren des Chloroforms möglichst eingeengte Lösung ergab nunmehr beim Vermischen mit Aether eine vollkommen farblose, krystallinische Masse von freiem Cytisin. Ausser dieser eben angeführten Methode beschreibt Verfasser noch zwei andere, die sich jedoch gegenüber der genannten als un-

1) Journ. de Pharmacol. 1891, 47, 80.
2) Arch. Pharm. 1891, 229, 48.

bequem bezw. weitschweifig erwiesen. Völlig entgegen den Angaben von Husemann und Marmé, welche das Cytisin als in Chloroform unlöslich bezeichnen, wurde nach dem Befunde von van de Moer das Chloroform nicht allein als ein gutes Lösungsmittel für das freie Alkaloïd, sondern vor allem als ein recht geeignetes Mittel zum Ausschütteln desselben aus seiner wässerigen Lösung erkannt. Was nun die Eigenschaften des Cytisins betrifft, so stellt es farblose, geruchlose, bei 150—151,5° schmelzende Krystalle dar, die sich in Wasser sehr leicht zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit auflösen. Es ist das Cytisin eine starke Basis, fällt nicht nur aus den Salzlösungen der schweren Metalle deren Hydroxyde, sondern macht sogar aus den Ammonsalzen das Ammoniak frei. Bei längerem Aufbewahren an der Luft wird es gelb bis braun und zerfliesst. In Wasser und verdünntem wie absolutem Alkohol erwies sich das Alkaloïd ebenso leicht löslich wie in Chloroform, unlöslich dagegen in Petroläther und Aether. Ausser dem bisher noch unbekannten optischen Drehungsvermögen des Cytisins erwähnt Verfasser noch eine Reihe von Reactionen, von denen die nachfolgende wegen ihrer grossen Empfindlichkeit besonders hervorgehoben zu werden verdient. Uebergiesst man nämlich das Alkaloïd oder seine Salze mit einer Lösung eines Ferrisalzes, so entsteht eine rothe Färbung, die bei Zusatz einiger Tropfen Wasserstoffsuperoxyd verschwindet, um alsdann beim Erwärmen auf dem Wasserbade sich in Blau zu verwandeln. (Als Eisensalz empfiehlt sich Eisenammonalaun). Diese letztgenannte Blaufärbung, welche bei zu concentrirter Wasserstoffsuperoxydlösung auch ohne Erwärmen schon eintritt, weicht bei weiterem Zusatz von Ammoniak einer violetten Färbung, kann jedoch durch Hinzufügen von Säuren wieder hervorgerufen werden. Neben dieser für den Nachweis des Cytisins sehr wichtigen Reaction erwähnt Verfasser noch das Verhalten des Alkaloïdes gegen gewisse Agentien: concentrirte Schwefelsäure (Alkaloïd bleibt ungefärbt); Erdmann's Reagens (orangegelb); concentrirte Salpetersäure (beim Erwärmen orangegelb, Rückstand mit alkoholischer Kalilauge dunkelbraun); Bromwasser (Präcipitat, das erst weiss, dann orange und beim Erwärmen roth wird); Platinchlorid (in nicht zu verdünnter Lösung ein anfangs flockiger, später krystallinisch werdender Niederschlag); Goldchlorid (gelbe Fällung). Weitere Präcipitate ergaben Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Gerbsäure, Pikrinsäure und Quecksilberchlorid. Bezüglich der Zusammensetzung des Alkaloïdes entschied sich van de Moer auf Grund seiner analytischen Ergebnisse sowie der Molekulargewichtsbestimmung für die Formel $C_{11}H_{16}N_2O$ (Husemann nimmt die Formel $C_{20}.H_{27}.N_3O$ an). Eine weitere Bestätigung für das der Formel $C_{11}H_{16}N_2O$ entsprechende Molekulargewicht (192) konnte auch durch die Platin- und Goldbestimmungen der bezüglichen Doppelsalze $(C_{11}.H_{16}.N_2O.HCl)_2PtCl_4$ und $C_{11}.H_{16}.N_2O.HCl.AuCl_3$ erbracht werden. Eine eigentliche quantitative Bestimmungsmethode um

das Cytisin zu ermitteln, gelang dem Verfasser nicht, doch führte das Verhalten der 1:200 verdünnten Mayer'schen Lösung (bereitet durch Lösung von 13,546 g $HgCl_2$ und 49,8 g KJ in Wasser zu einem Volumen von 1000 cc) zu einer durch Schwefelsäure schwach sauer gemachten Lösung des Alkaloïds bei einer Anzahl von Versuchen zu folgendem Ergebniss: 1 cc Mayer'scher Lösung entsprach 0,0087 g Cytisin.

Die bisher übliche Annahme, dass der Nachweis einer Cytisinvergiftung bei gerichtlichen Untersuchungen wenig Aussicht auf Erfolg darböte, ist, wie aus dem weiter oben Angeführten leicht zu ersehen, jetzt hinfällig, indem die Löslichkeit der Base in Chloroform in Verbindung mit Farbreaction mittelst Ferrisalz den Nachweis des Alkaloïdes bei Vergiftungsfällen ermöglicht. Die toxischen Eigenschaften des Cytisins betreffend, bestätigte Verfasser die bereits von früheren Forschern schon gemachten Erfahrungen. Am Schluss seiner Arbeit zieht van de Moer Vergleiche bezüglich der Identität des Cytisins und des aus Ulex europaeus L. von Gerrard und Symons erhaltenen Ulexins, welche die Uebereinstimmung der beiden Alkaloïde als kaum zweifelhaft erscheinen lassen. Decken auch die für die beiden Basen aufgestellten Formeln sich nicht ganz (Cytisin $C_{11}H_{16}.N_2O$, Ulexin $C_{11}H_{14}.N_2O$), so liefern doch alle übrigen, für die Entscheidung dieser Frage wichtigen Thatsachen (physikalische, chemische, sowie physiologische Eigenschaften), so reichliches Beweismaterial, dass auch die schon früher von anderer Seite ausgesprochene Vermuthung über die Identität der beiden Basen als genügend bewiesen angesehen werden darf.

A. Partheil[1]) hat seine Untersuchungen über *Cytisin* fortgesetzt. Was die Darstellung desselben anlangt, so hat Verf. die Extraction der gepulverten Samen zuletzt im Percolator mit 60 %igem, mit Essigsäure angesäuertem Alkohol bewirkt. Ein derartiger Alkohol entzieht den Samen das Alkaloïd schneller als 90 %iger; der Ersatz der früher verwendeten Salzsäure durch Essigsäure geschah, um einer etwaigen Einwirkung der starken Mineralsäure auf das Alkaloïd bei dem Abdestilliren des Alkohols aus dem Wege zu gehen. War nämlich Salzsäure zur Extraction verwendet worden, so zeigte das mit Wasser aufgenommene und mit Bleiacetat gereinigte Extract, welches durch Abdestilliren des Alkohols gewonnen war, beim Uebersättigen mit Natronlauge einen deutlichen Geruch nach Pyridinbasen. Das von v. d. Moer (siehe oben) empfohlene Ausziehen der Samen mit reinem Wasser ist nicht anzurathen, da dasselbe aus letzteren grosse Mengen Eiweisskörper und Schleimstoffe aufnimmt und ausserdem die Samen in Wasser stark aufquellen. Die Angabe von v. d. Moer, dass man an Stelle des Amylalkohols auch Chloroform zum Ausschütteln des Alkaloïds verwenden kann, bestätigt Partheil; jedoch ist Amylalkohol billiger als Chloroform. Verf.

1) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 78; s. auch Jahresber. 1890, 486.

erhielt rund 1,5 % der angewendeten Samen an Cytisin. Die freie Base krystallisirt aus absolutem Alkohol in grossen, farblosen, geruchlosen, wasserfreien, prismatischen Krystallen. Aus der mit Aether überschichteten Lösung des Alkaloïds in Chloroform wurde dasselbe in Nadeln gewonnen, welche oft wetzsteinartig gekrümmte Flächen aufwiesen und 5 cm und mehr lang waren; auch aus der sehr concentrirten Lösung des Cytisins in heissem Chloroform lassen sich Krystalle erhalten, sodass die Angabe von v. d. Moer, dass diese Base in absolutem Alkohol und in Chloroform in jedem Verhältniss löslich sei, nicht ganz zutrifft, wenn auch das Cytisin in beiden sehr leicht löslich ist. Schmelzpunct 152—153°. Das Vorhandensein von Methoxyl im Cytisinmolekül konnte nicht nachgewiesen werden; bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult (im Beckmann'schen Apparat mit Wasser als Lösungsmittel) wurden Zahlen erhalten, aus welchen sich das Molekulargewicht des Cytisins zu 189,3 bezw. 193,7 berechnet (v. d. Moer fand bei Anwendung von Urethan als Lösungsmittel 199,5 und 198,5). Diese Zahlen lassen sich sowohl für die von Partheil aufgestellte Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ verwerthen als auch für die von v. d. Moer angenommene $C_{11}H_{16}N_2O$ (erstere ergiebt 190, letztere 192 als Molekulargewicht); die von Husemann aufgestellte Formel $C_{20}H_{27}N_3O$ ist darnach unrichtig. Auf Grund der von Partheil bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen entscheidet sich derselbe für die Formel $C_{11}H_{14}N_2O$, für welche auch die von Moer gefundenen Daten passen. Zu der von Partheil für das Cytisinplatinchlorid aufgestellten, von Plugge und v. d. Moer bemängelten Formel $C_{11}H_{14}N_2O;\ H_2PtCl_6 + 2^1/_2H_2O$ sowie des ersteren Angabe, dass das Cytisin in diesem Doppelsalze als zweisäurige, in dem Goldsalze aber als einsäurige Base auftritt, bemerkt Partheil, dass das Cytisin anscheinend zwei wohl charakterisirte Platindoppelsalze, vielleicht auch zwei Goldsalze bildet, dass obiges Platinsalz wiederholt von ihm dargestellt und beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen, mit Salzsäure angesäuerten Lösung in bis 2 Zoll langen Nadeln von gelbbrauner Farbe erhalten wurde. Von den Salzen des Cytisins hat Verf. weiterhin das Hydrochlorid, Hydrobromid, Hydrojodid, Nitrat und Sulfat dargestellt, welche — mit Ausnahme des letzteren — luftbeständig und leicht in wohlausgebildeten Krystallen zu erhalten sind. — Die Identität des Cytisins mit dem von Gerrard aus den Samen von Ulex europaeus dargestellten, später von ihm mit Symons weiter untersuchten Ulexin hat Kobert (Deutsch. medic. Wochenschr. 1890. 406) auf Grund physiologischer Versuche gefolgert; auch v. d. Moer hatte — vor Kobert — die Identität beider Alkaloïde angenommen, jedoch ohne Angaben der Beobachtungen, welche ihn zu dieser Annahme führten. Partheil ist der Frage der Identität ebenfalls näher getreten und hat zu diesem Behufe das Ulexin dargestellt, welches zu etwa 1 % der angewendeten Samen erhalten wurde. Das Ulexin schmilzt ebenfalls bei 152—153°, ist ferner gleichfalls frei von Krystallwasser;

bei der Elementaranalyse wurden Zahlen erhalten, welche die von Gerrard und Symons für das Ulexin aufgestellte Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ bestätigen. Das Platinsalz besitzt die gleiche Zusammensetzung wie das Cytisinplatinchlorid, ebenso das Nitrat. — Darnach scheint dem Verf. die *Identität des Ulexins mit dem Cytisin* bewiesen zu sein und wäre somit die aus Ulex gewonnene Gerrard'sche Base ebenfalls als Cytisin zu bezeichnen.

Joh. v. d. Moer[1]) sucht nachzuweisen, dass die von Partheil bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen viel besser zu der von ihm (v. d. Moer) angenommenen Formel $C_{11}H_{16}N_2O$ passen, und macht darauf aufmerksam, dass er schon früher eingehend die Gründe, welche ihn zu der Annahme der Identität des Cytisins mit dem Ulexin führten, erörtert habe.

K. Buchka und A. Magalhaes[2]) bestätigen die zuerst von Partheil gegebene Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ für das Cytisin, sowie die von Partheil über verschiedene Cytisinsalze gemachten Angaben. Es gelang ihnen jedoch, eine äusserst einfache Gewinnungsweise des Cytisins aufzufinden. Der gemahlene Cytisussamen wird mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, die durch Eindampfen concentrirte Lösung alkalisch gemacht und mit Chloroform durchgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms hinterbleibt das Cytisin als ein beim Erkalten schnell krystallinisch erstarrendes, schwach gelb gefärbtes Oel und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt. — Es sei noch erwähnt, dass das Cytisin bei der trockenen Destillation mit Natronkalk ein stark nach Pyrrol und nach Pyridin- und Chinolinbasen riechendes öliges Destillat giebt, mit dessen näherer Untersuchung die Verfasser noch beschäftigt sind.

Erhitzt man nach A. Partheil[3]) Cytisin mit überschüssigem Jodalkyl in der Druckflasche auf 100°, so nimmt dasselbe ein Molekül des Jodalkyls auf. *Cytisinmethyljodid* bildet, aus verdünntem Alkohol durch Ueberschichten mit Aether krystallisirt, feine, weisse, in Wasser leicht lösliche Nadeln der Formel $C_{11}H_{14}N_2O.CH_3J + 2H_2O$. *Cytisinäthyljodid*, $C_{11}H_{14}N_2O.C_2H_5J$, bildet farblose, wasserfreie Krystalle. — Wird das Cytisin in stark alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt, so wird Stickstoff in der Form von Ammoniak abgespalten. Unterwirft man die Cytisinalkyljodide der gleichen Behandlung, so werden alkylirte Ammoniake abgespalten.

Aus weiteren Mittheilungen von K. Buchka und A. Magelhaes[4]) sei noch erwähnt, dass sie das Cytisinmethyljodid aus Alkohol umkrystallisirt in wasserfreien, bei 253,5° schmelzenden Krystallen erhielten. Durch Erhitzen mit Kalilauge wird das Cytisinmethyljodid zerlegt, und Chloroform entzieht der Lösung das Methylcytisin, $C_{11}H_{13}(CH_3)N_2O$, welches nach dem Verdunsten des Alkohols als langsam krystallinisch erstarrender Sirup zurück-

1) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 180. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 253.
3) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 634. 4) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 674.

bleibt. Das salzsaure Methylcytisin bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle der Formel $C_{11}H_{13}(CH_3)N_2O.2HCl+1^1/_2H_2O$. Acetylcytisin, $C_{11}H_{13}N_2O.C_2H_3O$, entsteht beim Erhitzen des Cytisins mit Essigsäureanhydrid und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen, nahezu farblosen Krystallen erhalten. Bezüglich der von Partheil und v. d. Moer behaupteten Identität des Cytisins mit dem Ulexin neigen sich Buchka und Magelhaes derselben Ansicht zu. Jedoch erwähnen sie, dass sie bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Ulexin ein bei 290° schmelzendes Jodmethylat erhielten, während das Cytisinmethyljodid bei 253,5° schmolz.

Ueber das Cytisin hielt späterhin Alfred Partheil[1]) einen Vortrag auf der 64. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte zu Halle und wendete sich in demselben gegen die Behauptungen von Magalhaes (Dissertation Göttingen). Letzterer hält die Identität des Cytisins und Ulexins noch nicht sicher bewiesen, denn Cytisingoldchlorid schmelze bei 213°, Ulexingoldchlorid bei 205°, Acetylcytisin bei 208°, Acetylulexin bei 202 bis 204°; Methylcytisinhydrojodid bei 253°, Methylulexinhydrojodid bei 290°; endlich bilde Cytisin mit Brom bromwasserstoffsaures Dibromcytisin, dagegen Ulexin nach Gerrard und Symons Tribromulexin. Partheil fand den Schmelzpunct der Golddoppelsalze des Cytisins wie auch des Ulexins bei 213°, der Acetylderivate beider Basen bei 208°; darnach hat Magalhaes, wie letzterer auch selbst glaubt, unreine Präparate unter den Händen gehabt. Ferner hat Partheil gefunden, dass beide Hydrojodide etwa bei 240° ein wenig zusammensintern und scharf bei 270° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit schmolzen. Die letzte von Magalhaes angeführte Differenz beruht nach Partheil in einer irrthümlichen Deutung der von Gerrard und Symons erhaltenen analytischen Daten. Partheil's Untersuchungen des optischen Verhaltens ergaben für Cytisin aus Cytisus $[\alpha]D = -119° 57'$, (v. d. Moer $= -120°$), aus Ulex $= -123° 20'$; — für Cytisinnitrat aus Cytisus $= -82° 37'$ (v. d. Moer $-90° 10'$ bezw. $-89° 20'$), aus Ulex $= -82° 40'$. Die Ursachen der Unterschiede in den Zahlen für Cytisinnitrat zwischen v. d. Moer und Partheil rühren daher, dass letzterer das mit einem Molekül Krystallwasser krystallisirte Salz, ersterer die getrocknete Verbindung zur Untersuchung verwendete.

Zum Schluss hebt Partheil noch hervor, dass die von ihm angegebene Darstellungsmethode des Cytisins als die bequemste zu empfehlen sei, und widerlegt die von Magalhaes gegen dieselbe erhobenen Einwände.

V. d. Moer[2]) nimmt nochmals Gelegenheit, darauf hinzuweisen, dass er selbst (nicht Partheil) zuerst die Identität des Cytisins und Ulexins behauptet und nachgewiesen habe.

1) Verhandl. d. Ges. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1891, II, 195.
2) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 609.

Ueber *Diuretin (Theobromin-natrio-salicylic.)*; von Ed. Ghillany [1]). Derselbe kann das Vorräthighalten des Präparates in abgetheilten Pulvern nicht empfehlen, da es in dieser Form sehr schnell CO_2 absorbirt und in sehr kurzer Zeit schon unlöslich wird. Die wässerige Lösung ist lange haltbar, wenn vollkommen reines Wasser benutzt und die Lösung in luftdicht geschlossener Flasche aufbewahrt wird, sonst tritt auch in dieser Form eine Zersetzung des Präparates ein.

Gelsemin und Gelseminin. E. Merck [2]) ist es gelungen, das Gelsemin in absoluter Reinheit darzustellen. Dasselbe, Gelseminum puriss. cryst. Merck genannt, bildet weisse kleine Krystalle, welche bei 154—155° C. schmelzen und leicht in Weingeist, Chloroform, sowie in Aether löslich sind. Die Salze dieses Alkaloïds krystallisiren grösstentheils; das salzsaure Salz ist in Wasser und Weingeist schwer löslich, ebenso das Hydrobromid. — Neben dieser krystallisirenden Base findet sich im Gelsemium auch ein amorphes Alkaloïd in geringer Menge vor, welches von Merck „Gelseminum hydrochloricum amorphum“ (Gelseminin?) benannt wird.

W. C. Schmidt [3]) ist bei Darstellung und Untersuchung von *Gelsemin und Gelseminin* zu denselben Resultaten gelangt wie Thompson (s. Jahresber. 1887, 98). Das Verhalten des Gelsemininhydrochlorids zu folgenden Reagentien ist von letzterem nicht erwähnt worden: Kaliumdichromat giebt gelben käsigen Niederschlag, Bromwasser einen ebensolchen, aber weissen Niederschlag. Keine bemerkbare Reaction mit Gallussäure, Tannin, Citronensäure, Eisenchlorid, Kaliumferrocyanid, Rochellesalz und Fröhde's Reagens, ebenso in salpetersaurer Lösung mit Bleiacetat. Die *Reindarstellung* des Gelseminins, welche Thompson nicht gelungen war, suchte Schmidt auszuführen; ein Versuch der Reingewinnung durch Krystallisation blieb erfolglos. Eine alkoholische Lösung des Alkaloïds, mit dem 4fachen Volum Wasser verdünnt, schied eine graue, harzartige Substanz und etwas Farbstoff ab; diese wurden abfiltrirt und die Lösung nach der Vertreibung des Alkohols durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt und bei mässiger Wärme getrocknet; derselbe hat eine hellbraune Farbe und bildet zerrieben ein graues Pulver. Dasselbe dürfte ziemlich *reines Gelseminin* sein.

Beiträge zur Kenntniss der Alkaloïde von Berberis aquifolium und Berberis vulgaris; von C. Rüdel [4]). Zweck der genannten Arbeit war in erster Linie die Feststellung der Zusammensetzung der Alkaloïde aus der Wurzel von *Berberis aquifolium Nutt.*, sowie in zweiter Linie der Nachweis, ob dieselben mit den in der Wurzel von *Berberis vulgaris* vorkommenden Alkaloïden identisch sind oder nicht. Verfasser giebt nun zunächst eine Zu-

---

1) Zeitschr. d. allgem. österr. Apoth.-V. 1891, 582. 2) E. Merck's Bericht 1891, Januar. 3) Pharm. Rundsch. New-York 1891, 185. 4) Arch. Pharm. 9881, 229, 631.

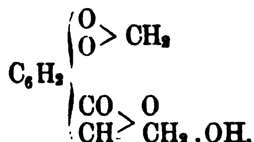
sammenstellung der verschiedenen Arbeiten, welche die Ermittelung der Alkaloïde der genannten Wurzeln bezweckten, jedoch keinen Aufschluss bezüglich der Identität oder Verschiedenheit der in diesen Wurzeln enthaltenen Alkaloïde geben. Das vom Verfasser zur Isolirung der in der Wurzel von Berberis aquifolium enthaltenen Alkaloïde eingeschlagene Verfahren lehnt sich im wesentlichen an das von Hesse angegebene an. Die zerkleinerte Wurzel wurde erst in einem Soxhlet'schen Apparate mit Spiritus, der mit Essigsäure angesäuert war, mehrere Stunden lang heiss ausgezogen, hierauf zur völligen Erschöpfung der Wurzel dieselbe noch mehrmals mit essigsäurehaltigem Wasser ausgekocht und die beiden zur Sirupsdicke eingeengten Extracte heiss von harzartigen Massen durch Coliren getrennt. Aus den vereinigten eingedickten Extracten schied sich nach mehreren Tagen ein aus Berberinacetat und Harzen bestehender Bodensatz ab. Nach dem weitere Mengen von harzartigen Substanzen durch Verdünnen mit Wasser und nachherige Colatur entfernt waren, wurde das zur Hälfte eingedampfte Filtrat mit Natriumcarbonat versetzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgte. Der entstandene Niederschlag wurde gesammelt, das Filtrat eingeengt und nach der Abscheidung und Entfernung von überschüssigem Natriumcarbonat mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt. Da durch Zusatz von Schwefelsäure nur unbedeutende Mengen von Berberinsulfat sich absetzten, so wurde das Berberin nach Angaben von Gaze als Acetonberberin abgeschieden. Zu diesem Zwecke wurde die Flüssigkeit mit ca. dem zehnten Theile ihres Volumens Aceton zum Sieden erhitzt und mit starker Natronlauge im geringen Ueberschuss versetzt, wodurch nach einiger Zeit kleine mit harzigen Bestandtheilen gemischte Kryställchen zur Abscheidung kamen. Der vorerwähnte Natriumcarbonatniederschlag wurde nunmehr durch wiederholtes Lösen in schwefelsäurehaltigem Wasser und Ausfällen mit Natriumcarbonat von den in schwefelsäurehaltigem Wasser ungelöst bleibenden Harzen befreit, in der schwefelsauren Lösung alsdann bei einer Temperatur von ca. 50° so viel Natriumsulfat gelöst, dass sich beim Erkalten ein Theil dieses Salzes mit einer braunen harzartigen Masse, die das Oxyacanthin enthielt, ausschied. Diese Abscheidung wurde in viel Wasser gelöst, mit Natriumcarbonat gefällt, die entstandene Fällung durch Dekantiren getrennt, getrocknet und nach dem Pulvern im Soxhlet'schen Apparat mit Aether extrahirt. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieb nunmehr eine baumharzartige Masse, die in einem Gemisch aus gleichen Theilen Alkohol und schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und zum Verdunsten hingestellt wurde. Nach einiger Zeit gelangten warzenförmige Krystalle zur Abscheidung, eine weitere Menge ergab das eingedampfte und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzte Filtrat, während der Rest des Alkaloïdes durch Zusatz von Platinchloridchlorwasserstofflösung und Zerlegen des entstandenen Niederschlages mittelst Schwefelwasserstoff als Hydrochlorid aus seiner

Lösung durch Einengen in warzenförmigen Krystallen resultirte. Für dieses durch Ausfällen mit Natriumsulfat gewonnene Alkaloïd, das mit dem von Hesse dargestellten übereinstimmte, behielt Verfasser den Namen *Oxyacanthin* bei. Die von dem Natriumsulfatniederschlag getrennte Flüssigkeit wurde alsdann neutralisirt und zur Abscheidung eines weiteren Alkaloïdes mit Natriumnitrat bei ca. 50° gesättigt. Nach dem Erkalten ergab sich ein grünlichgelber Niederschlag, der in viel Wasser gelöst und zur Abscheidung der Base mit Natriumcarbonat versetzt wurde. Nach der Filtration wurde der Niederschlag getrocknet, zerrieben und schliesslich im Soxhlet'schen Apparate mit Aether extrahirt. Der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand, in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und mit der gleichen Menge Alkohol versetzt, ergab nunmehr nach einiger Zeit kleine nadelförmige Krystalle.

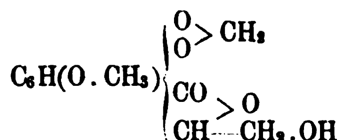
Zur Darstellung des *Oxyacanthins* als freie Base versetzte Verfasser eine Lösung des reinen schwefelsauren Salzes im Scheidetrichter mit Ammoniak, schüttelte mit Aether aus und erhielt so eine weisse, glasige Masse, deren Schmelzpunct zwischen 138 und 146° lag. Aus Aether konnte das Alkaloïd nur in schlecht ausgebildeten Nadeln vom Schmelzpunct 188—198°, die in einer amorphen Masse eingebettet waren, erhalten werden. (Hesse giebt für das krystallinische Alkaloïd den Schmelzpunct 208 bis 214°, für das amorphe 138—150° an).

Zur Elementaranalyse wurde das Alkaloïd aus Ligroin umkrystallisirt und zeigte nach dem Trocknen bei 100° alsdann den Schmelzpunct 175—185°. Für das Alkaloïd ergab sich die Formel $C_{19}H_{21}NO_3$. Das Verhalten der Base gegen Alkaloïdreagentien war folgendes: Concentrirte Schwefelsäure farblos, auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure grünlich gelb, dann röthlich werdend; concentrirte Salpetersäure braunrothe Färbung, Fröhde's Reagens — violett, dann schmutzig grün, schliesslich hellgelb; Vanadinschwefelsäure blassviolett, allmählich braun werdend; weisse Fällung gaben Zinnchlorür und Quecksilberchlorid. Bringt man ferner ein Körnchen Oxyacanthinsalz zu einer verdünnten Lösung von Ferrocyankalium und Eisenchlorid, so tritt intensive Blaufärbung ein. Zur weiteren Charakterisirung der Base stellte Verfasser eine Reihe von Salzen dar. Das durch Auflösen des Rohalkaloïdes in verdünnter Schwefelsäure und nachheriges Umkrystallisiren aus einem Gemische gleicher Theile Alkohol und Wasser erhaltene schwefelsaure Salz entsprach der Formel $(C_{19}H_{21}NO_3)_2.H_2SO_4 + 4H_2O$. Zur Darstellung des salzsauren Salzes wurde das Platindoppelsalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die so erzielte Lösung des Hydrochlorides eingedampft und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die Analyse führte zu der Formel $C_{19}H_{21}NO_3.HCl+2H_2O$, während für das Platindoppelsalz die Zusammensetzung $(C_{19}H_{21}NO_3HCl)_2 PtCl_4 + 5H_2O$ ermittelt wurde. Ein Golddoppelsalz von der Formel $C_{19}H_{21}NH_3$, $HCl.AuCl_3 + 4H_2O$ ergab sich als flockiger,

Bei der Oxydation der Verbindung $C_{20}H_{18}O_7$, welche G. Schmidt und F. Schmidt[1]) durch Abbau des *Hydrastinmethyljodids* erhielt, resultirte bei Anwendung von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung neben Hemipinsäure und anderen (nur secundären) Verbindungen ein Lakton der Formel



welches sich in seinen Eigenschaften und in seiner Constitution dem von W. Roser aus Narcotin, bezüglich aus Cotarnin gewonnenen Lakton



zur Seite stellt. Unter Berücksichtigung der sonstigen, von Schmidt an dem Hydrastin gemachten Beobachtungen sind hierdurch die Constitution dieses Alkaloïdes und seine Beziehungen zum Narcotin festgestellt. Das Narcotin ist, wie Schmidt bereits früher auf Grund der Methoxylbestimmungen und anderer Beobachtungen angab, hiernach thatsächlich als methoxylirtes Hydrastin anzusprechen.

Canadin. Dieses bereits früher von F. Wilhelm in kleinerer Menge aus Hydrastiswurzel isolirte Alkaloïd, dessen Existenz von Power in Abrede gestellt wird, ist E. Schmidt[1]) von E. Merck in beträchtlicherer Menge zur Untersuchung übermittelt und hierauf auch von ihm selbst von neuem direct aus Hydrastiswurzel dargestellt worden. Nach den Analysen der in feinen, weissen, glänzenden, bei 134° C. schmelzenden Nadeln krystallisirenden freien Base, sowie der seiner, mit Ausnahme des Sulfats, in Wasser und Alkohol schwer löslichen Salze und Doppelsalze kommt diesem Alkaloïd die Formel $C_{21}H_{21}NO_4$ zu. Da das Alkaloïd durch Einwirkung von Jod in alkoholischer Lösung sofort in das in schön gelben Nadeln krystallisirende jodwasserstoffsaure Methylberberin übergeht, so ist dasselbe als Dihydromethylberberin anzusprechen. Nach den Untersuchungen, welche L. Deichmann[1]) auf Veranlassung von Schmidt ausführte, enthält das Canadin, ebenso wie das Berberin, zwei Methoxylgruppen und ist, ebenso wie letzteres, eine tertiäre Base.

Fr. B. Power[2]) führt aus, dass er niemals die Beobachtungen

---

1) Verhandl. der Ges. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1891. II. 182.
2) Pharm. Rundsch. New-York 1891, 262.

Wilhelm's in Zweifel gezogen habe, dass aber der seiner Zeit von ihm (Power) geäusserte Zweifel an der Existenz eines dritten Alkaloïdes in der Hydrastiswurzel (s. Jahresber. 1883/4. 456) durch die demselben damals zugeschriebenen besonderen und für ein Alkaloïd unwahrscheinlichen Eigenschaften sowie durch die Erfahrung von L. Lloyd, welcher selbst bei Verarbeitung der Wurzel im Grossen niemals diese Substanz erhalten konnte, wohl berechtigt war. Nach den Untersuchungen Schmidt's sei nunmehr an dem Vorhandensein eines dritten Alkaloïds in der Hydrastiswurzel nicht mehr zu zweifeln.

Hydrocotoin wurde zuerst von J. Jobst und O. Hesse aus der Cotorinde isolirt. Die neue Untersuchung desselben durch G. Ciamician und P. Silber[1]) bestätigte die von jenen angegebene Formel $C_{15}H_{14}O_4$. Die Untersuchung nach der Zeisel-schen Methode ergab, dass im Hydrocotoin zwei Methoxyle enthalten sind, entsprechend der Formel $C_{13}H_8O_2(OCH_3)_2$. Die Löslichkeit des Hydrocotoins in Aetzalkalien, sowie sein Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, wobei eine Acetylverbindung entsteht, zeigt, dass im Hydrocotoin eine freie Hydroxylgruppe vorhanden sein muss. Es gelang nun auch den Verfassern wirklich, das Hydrocotoin vollständig zu methyliren, d. h. eine dritte Methylgruppe einzuführen. Wird Hydrocotoin mit der erforderlichen Menge KOH in methylalkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Jodmethyl erhitzt, so erhält man durch Waschen des Reactionsproductes mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol das Methylhydrocotoin, $C_{16}H_7O(OCH_3)_3$ in kleinen, weissen, bei 113° schmelzenden Krystallen. Das Methylhydrocotoin ist in Aether und heissem Alkohol leicht löslich, in Wasser und Aetzalkalien unlöslich.

Ueber das Lupanin, das Alkaloïd der blauen Lupine; von C. Siebert[2]). Da die von Hagen für das in den Samen von *Lupinus angustifolius* vorkommende Alkaloïd, das Lupanin aufgestellte Formel $C_{15}H_{25}N_2O$ dem Gesetze der paaren Atomzahlen nicht entspricht, so unterzog Verfasser auf Veranlassung von E. Schmidt diese Base einer erneuten Untersuchung. Zur Darstellung des Lupanins wurde grob gemahlener Samen in grossen Dekantirtöpfen 8 Mal mit salzsäurehaltigem Alkohol ausgezogen und zwar so, dass die vom ersten Topfe abgezogene Flüssigkeit auf den Inhalt des zweiten Topfes, von diesem auf den des dritten und so fort gegossen wurde. Der so mit salzsaurem Alkaloïd möglichst angereicherte Alkohol wurde nach der Filtration abdestillirt, das Ganze dann bis zur Extractdicke eingedunstet und das nach dem Erkalten auf dem Extracte schwimmende Oel abgehoben. Nachdem das mit conc. Kalilauge stark alkalisch gemachte Extract wieder mit Aether ausgeschüttelt war, wurde dem Aether das Alkaloïd durch Schütteln mit salzsäurehaltigem

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 299; Annali di chimica e di Farmacologia XIII, 340. 2) Arch. Pharm. 1891, 229, 531.

Wasser entzogen. Die vereinigten salzsauren Auszüge wurden hierauf eingedunstet, mit Kalilauge stark alkalisirt und schliesslich mit Aether ausgeschüttelt; nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb das Lupanin als schwach gelb gefärbte, honigartige Masse. Alle Versuche das so erhaltene Product krystallisirt zu erhalten, blieben erfolglos. Die von Hagen gemachte Angabe, dass Lupanin mit viel kaltem Wasser eine trübe Lösung bilde, aus der sich beim Erwärmen die Base wieder abscheide, fand Verfasser nicht bestätigt, es löste sich vielmehr das reine, wasserhelle Lupanin leicht und klar in Wasser auf und zeigte weder auf Zusatz von viel kaltem Wasser, noch beim Erwärmen eine Trübung. Zur Darstellung des salzsauren Salzes (die freie Base schien zur Analyse wenig geeignet) wurde das Alkaloïd in wenig Alkohol gelöst, mit starker Salzsäure neutralisirt und diese Lösung mit Aether überschichtet. Nach einigen Tagen setzten sich lange, nadelförmige Krystalle ab, die leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform waren, unlöslich dagegen in Aether, und deren Schmelzpunct in Uebereinstimmung mit den Angaben von Hagen bei 127° lag. Die Analyse dieses Salzes entsprach der Formel $C_{15}H_{24}.N_2O.HCl + 2H_2O$. Das jodwasserstoffsaure Lupanin, welches sich unter den Lupaninsalzen durch seine Krystallisationsfähigkeit auszeichnet, wurde nach der von Hagen angegebenen Vorschrift dargestellt; das bei 100° getrocknete Salz schmolz bei 184 bis 185°, die Analyse führte zu der Formel $C_{15}H_{24}N_2O.HJ + 2H_2O$. Das bisher noch nicht bekannte bromwasserstoffsaure Salz, welches als geeignetstes Material zur Reingewinnung des Lupanins angesehen werden darf, wurde erhalten durch Auflösen der Base in wenig Wasser, Versetzen mit Bromwasserstoffsäure und Aufbewahren der Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure. Schon nach wenigen Tagen war die Lösung fast vollständig krystallinisch erstarrt. Die von der Mutterlauge getrennten Krystalle sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, schmelzen bei 111° und entsprechen der Formel $C_{15}H_{24}N_2O + 2H_2O$. Von weiteren Salzen stellte Verfasser das Lupaninplatinchlorid nach Angaben von Hagen dar und ermittelte hierfür die Formel $C_{15}H_{24}N_2O.PtCl_6 + 4H_2O$, sowie das Golddoppelsalz (eine Lösung des Lupanins in salzsäurehaltigem Alkohol mit Goldchlorid versetzt, schied nach dem Verdunsten prismatische Krystalle vom Schmelzpunct 198—199° ab), welches gemäss der Formel $C_{15}H_{24}.N_2O.HCl.AuCl_3$ zusammengesetzt ist. Aus den für die vorstehenden Salze sich ergebenden Daten glaubt nun Verfasser dem Lupanin die Formel $C_{15}H_{24}N_2O$ zuertheilen zu müssen, die sich von der von Hagen aufgestellten um einen Mindergehalt von einem Atom H unterscheidet. Dass das Lupanin, wie Hagen schon richtig erkannt hatte, eine tertiäre Base sei, fand Verfasser an dem Lupaninmethyljodid bestätigt, dessen Schmelzpunct 248—249° allerdings wesentlich von dem von Hagen angegebenen (215°) sich unterscheidet. Die aus ($C_{15}H_{24}N_2O.CH_3J$) mittelst feuchtem Silberoxyd erhaltene Ammoniumbase konnte nach abermaligen Erhitzen mit

Jodmethyl in das ursprüngliche Lupaninmethyljodid vom Schmelzpuncte 248—249° zurückverwandelt werden. Die Spaltungsversuche, welche Verfasser mit dem Lupanin anstrebte, lehrten, dass dasselbe weder durch rauchende Salzsäure beim Erhitzen auf 200°, noch durch kochende wässerige sowie siedende alkoholische Kalilauge eine wesentliche Veränderung erleidet. Eine Zersetzung des Lupanins gelang Verfasser, indem er ein Gemisch von bromwasserstoffsaurem Salz und Natronkalk in einem Verbrennungsrohr erhitzte. Das offene Ende desselben war mit einer doppelt tubulirten, gut gekühlten Retorte, diese mit einem mit Salzsäure beschickten Liebig'schen Kugelapparat und letzterer wiederum mit einem mit Bromwasser gefüllten Reagensglase verbunden. Beim Erhitzen des Gemisches konnte zunächst ein mit hellleuchtender Flamme brennendes, mit Bromwasser eine ölige Flüssigkeit bildendes Gas constatirt werden, die Retorte enthielt ein öliges Liquidum, das durch seinen pyridinähnlichen Geruch sowie durch verschiedene Reactionen und Analyse eines daraus isolirten Platindoppelsalzes auf eine Pyridinbase deutete, während von der vorgelegten Salzsäure Ammoniak absorbirt worden war. Da diese Versuche dafür sprachen, dass das Lupanin ein Pyridinabkömmling sei, so versuchte Verfasser durch Oxydation zu einer Pyridincarbonsäure zu gelangen. Die zu diesem Zwecke mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung vorgenommene Oxydation des bromwasserstoffsauren Salzes ergab jedoch neben einer geringen Menge von Ammoniak einen neutralen Körper von der vorläufigen Formel $C_{15}H_{20}N_2O$ sowie eine stickstoffhaltige Säure, welche beide noch einer weiteren Untersuchung unterworfen werden sollen.

Muawin. Dieses Alkaloïd wurde von E. Merck[1]) aus der Rinde des in Mozambique wachsenden Muawibaumes gewonnen, dessen botanische Feststellung nocht nicht erfolgt ist. Die Rinde soll ähnliche, aber stärkere toxische Eigenschaften besitzen wie die Sassybark von Erythrophloeum guineense. Das Muawin ist amorph, dick sirupförmig, leicht löslich in Weingeist, Aether und Chloroform und gleicht im Allgemeinen dem Erythrophloeïn. Von den bis jetzt dargestellten Salzen desselben konnte keines in krystallisirter Form erhalten werden. Das bromwasserstoffsaure Salz ist ein weisses, in Wasser, Weingeist und Chloroform lösliches Pulver. Kobert ist zur Zeit mit dem pharmakologischen Studium des Muawins beschäftigt.

Ueber *Morrenin* s. S. 26.

Nicotin. Die *Constitution* des Nicotins ist noch vollständig unaufgeklärt. Als sicher festgestellt kann nur betrachtet werden, dass es ein Derivat des Pyridins ist, da bei der Oxydation mit verschiedenen stärkeren Oxydationsmitteln stets die β-Pyridincarbonsäure, die Nicotinsäure, entsteht. Dagegen ist noch unentschieden, ob das Nicotin ein hydrirtes Dipyridin ist, oder ob

1) E. Merck's Jahresber. 1891.

es eine dem Naphtalin ähnliche Constitution besitzt, ob die beiden Stickstoffatome der Verbindung $C_{10}H_{14}N_2$ wasserstofflos sind, oder ob das eine in Nitrilform, das andere in Imidform vorhanden ist. A. Pinner und R. Wolffenstein[1]) haben nun eine grössere Versuchsreihe zur Entscheidung dieser Fragen unternommen und berichten über die bis jetzt erzielten Resultate. Bei der Oxydation des Nicotins mittels Wasserstoffsuperoxyd gelangten sie zu einem bis jetzt unbekannten Oxydationsproduct der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}N_2O$, welches sie vorläufig als Oxynicotin bezeichnen. Das Oxynicotin bildet im Exsiccator eine ausserordentlich hygroskopische Krystallmasse, welche einen schwachen Geruch nach Morcheln zeigt und an der Luft in kürzester Frist zerfliesst. Das pikrinsaure Salz bildet feine, anscheinend rhombische Nädelchen der Formel $C_{10}H_{12}N_2O.2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Das pikrinsaure Nicotin hat die analoge Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_2.2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Das Oxynicotin ist nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Es besitzt ähnliche, aber ungleich schwächere physiologische Wirkung, wie das Nicotin selbst. Mit Kaliumpermanganat oxydirt, geht es in Nicotinsäure über. — Zur Ermittelung des Vorhandenseins von Imidgruppen im Nicotin wurde versucht, mittels salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung darzustellen, jedoch vergebens. — Essigsäureanhydrid lieferte sowohl beim Kochen für sich mit Nicotin als auch unter Zusatz von trockenem Acetat keine Acetylverbindung des Nicotins. Auch Benzoylchlorid lieferte keine Verbindung; dagegen wirken Essigsäureanhydrid bei 170° und Benzoylchlorid direct schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, die entstehenden Verbindungen, welche noch nicht fertig aufgeklärt sind, sind jedoch keineswegs einfach Acetyl- oder Benzoylnicotin.

Opium-Alkaloïde. Der *therapeutische Werth des Opiums und seiner Alkaloïde* ist von Krafft-Ebing[2]) beleuchtet worden.

Codeïn. Beim Mischen von *Codeïn und Ammoniumbromid* behufs Anfertigung von Pastillen beobachtete P. Schoenlaub[3]) Entwickelung von Ammoniak; ein gleiches Verhalten zeigen andere Ammonsalze.

E. Merck[4]) berichtet über ein vor Kurzem von ihm aufgefundenes, neues *Codeïnderivat,* das *Pseudocodeïn,* eine krystallinische starke Base, welche bei der Darstellung des Apocodeïns neben letzterem vorhanden ist. Vom Apocodeïn unterscheidet sie sich durch ihre Krystallisationsfähigkeit, vom Codeïn durch den höheren Schmelzpunct (179°), durch ihre Krystallform, geringere Lösungsfähigkeit in den Lösungsmitteln des Codeïns sowie dadurch, dass sie durch Ammoniak aus der kalten oder heissen Lösung ihrer Salze in Krystallnädelchen sich abscheiden lässt. Das Pseudocodeïn, eine weisse, krystallinische

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 24, 61. 2) Wiener med. Presse 1891, 19. 3) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 151.
4) Archiv der Pharm. 1891, 229, 161.

Masse, lässt sich aus seiner alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser in Nädelchen ausfällen. Schwer löslich ist es in Aether, daraus in glänzenden, durchsichtigen Nadeln krystallisirend, vom Schmelzpuncte 178—180°. Sein spec. Drehungsvermögen ist —91,04°. Die aus wässerigem Alkohol mit 1 Mol. H_2O krystallisirende Base entspricht der Formel $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$. Die Salze sind durchweg gut krystallisirende Salze. Das Chlorhydrat $C_{18}H_{21}NO_3$, HCl bildet lange weisse Nadeln, die sich bei höherer Temperatur zersetzen, das Bromhydrat feine, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpuncte 228—230°, das Nitrat seidenglänzende, in kaltem Wasser schwerlösliche Nadeln, deren Zersetzung bei etwa 190—192° stattfindet. Das aus gelben Nadeln bestehende Platindoppelsalz entspricht der Formel $(C_{18}N_{21}NO_3.HCl)_2PtCl_4$; das in Säulen krystallisirende Quecksilbersalz $(C_{18}H_{21}NO_3HCl)_23HgCl_2 + 1^1/_2H_2O$, während das Pikrat von der Formel $C_{18}H_{21}NO_3(C_6H_2(NO_2)_3OH)$ zu Büschen vereinigte Nadeln darstellt und unter Zersetzung bei 209—210° schmilzt. Die von Prof. Dr. Kobert in Dorpat angestellten pharmakologischen Untersuchungen des Pseudocodeïns ergaben, dass es in seiner Wirkung dem Codeïn zwar ähnlich, jedoch viel schwächer ist, so dass die durch Codeïn bedingte narcotische Primärwirkung selbst bei 3 Mal stärkeren Dosen der neuen Base kaum oder gar nicht wahrnehmbar ist.

Cotarnin, $C_{12}H_{13}NO_3 + H_2O$, ist eine Base, welche neben Opiansäure bei der Oxydation von Narcotin in schwefelsaurer Lösung durch Braunstein entsteht. Die Base bildet ein gelblich krystallinisches Pulver, das in siedendem Wasser, Alkohol und Aether löslich, in Kalilauge unlöslich ist [1]).

Cryptopin. Hesse hatte seinerzeit für dies seltene Opiumalkaloïd die Formel $C_{21}H_{23}NO_5$ angegeben. Die von D. R. Brown und W. H. Perkin jun. [2]) angestellten Untersuchungen — Ueberführen des reinen Alkaloïds in das oxalsaure Salz u. s. w. — führten zu einer vollständigen Bestätigung der Hesse'schen Formel. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert das Cryptopin neben anderen Producten auch eine krystallinische Säure $C_{10}H_{10}O_6$, Sm. 179—180°, die sich als Metahemipinsäure von der Formel $C_6H_2(CH_3O)_2(COOH)_2$ 1 : 2 : 4 : 5 erwies. Es ist dieselbe Säure, die Goldschmiedt aus den Papaverin erhielt, eine doppelt interessante Thatsache, als sie bis jetzt nur aus diesem Alkaloïd dargestellt werden konnte. Die Identität beider Säuren wurde dadurch dargethan, dass beide ein Anhydrid $C_{10}H_8O_5$ von dem Schmelzpunct 175° und ein bei 226° schmelzendes Aethylimid $C_{12}H_{13}NO_4$ liefern. Das Cryptopin enthält, wie schon früher gezeigt wurde, 2 Methoxylgruppen, dieselben sind in dem Theil des Moleküls angelagert, der sich bei der Oxydation in Metahemipinsäure umwandelt.

Laudanosin $C_{21}H_{27}NO_4$ (nach Hesse), ein Opiumalkaloïd, in

1 E. Merck's Jahresber. 1891. 2) The Chemic. News 1891, 317.

Alkohol und Aether sehr leicht löslich, aus Petroläther in feinen weissen, meist zu Rosetten gruppirten Nädelchen auskrystallisirend, Schmelzpunct: 89° C., zeichnet sich durch folgende Reaction aus. Wirft man Laudanosin in reine concentr. Schwefelsäure, so bleibt dieselbe zunächst farblos, beim Zerdrücken aber stellt sich eine Rosafärbung ein, welche beim Erwärmen in schwaches Grün und beim Verdampfen der Schwefelsäure in Dunkelviolett mit schmutzig röthlichem Stiche übergeht. Verdünnt man mit Wasser oder lässt man stehen, bis die Schwefelsäure Wasser angezogen hat, so findet ein Wechsel der Farbe nach Rothbraun zu statt [1]).

Zur *Prüfung des Morphins.* G. Vulpius [2]) hat häufiger beobachtet, dass salzsaures Morphin sich in H_2SO_4 mit mehr oder weniger Rosafärbung löst, die alsbald in Bräunlich-gelb übergeht. Der Grund dieser Erscheinung ist nach dem neuen Handelsberichte von Gehe & Co. in Dresden in der Fabrikationsmethode zu suchen, und soll sich vorläufig ein Morphin, das sich farblos in H_2SO_4 löst, nicht herstellen lassen. Ein anderer Fabrikant, dessen Präparat Verfasser untersucht hat, erklärt die oben erwähnte Erscheinung aus einer ungenügenden Reinheit der H_2SO_4, kann aber ebensowenig wie Gehe & Co. angeben, durch welchen Körper die Färbung hervorgebracht wird. Bisweilen sollen bei der in Rede stehenden Reaction grüne Färbungen auftreten, es findet sich auch wohl H_2SO_4, die Morphin farblos löst, schliesslich tritt oft mit unreiner H_2SO_4 keine Färbung auf, während chemisch reine Säure die Base oft unter Färbung löst.

Optische Bestimmung des Morphins; von A. Lambert [3]). Bouchardat fand das Morphin in saurer Lösung $[\alpha]r = -88° 04'$ und Dragendorff $[\alpha]r = -89° 8'$, Buignet giebt an $[\alpha]j = -113° 8'$ für das Morphin und $[\alpha]j = -114° 8'$ für sein Chlorhydrat an. Nach Yvon ist die rotatorische Kraft des Morphins $[\alpha]D = -119°$, nach Guichard $= -116° 5'$. Diese Differenzen erklären sich dahin, dass die dispersive Kraft des Morphins mit der Färbung des Prismas variirt und dass die rotatorische Kraft um so schwächer ist, je concentrirter die Lösung. Der Werth $[\alpha]D$ vermehrt sich regelmässig um 12', wenn der Titer der Lösung um $\frac{1}{1000}$ erniedrigt wird, um 2° bei einer Erniedrigung von $\frac{1}{100}$. Lässt man mithin die Morphinmenge von 2,5 bis zu 0,8 % schwanken, so erhält man für $[\alpha]D$ alle Werthe zwischen 119 bis 122° 24', d. h. bei Reduction bei 124°. Das Drehungsvermögen des Morphins kann mithin durch die Formel $[\alpha]D = -(124 - 2p)$ ganz gut ausgedrückt werden: p bedeutet hierbei die in Grammen ausgedrückte Menge wasserhaltigen Morphins in 100 cc Lösung. Kennt man umgekehrt die Ablenkung α^0, welche eine Lösung in

1) E. Merck's Jahresber. 1891. 2) Pharm. Centralh. 1891, 231.
3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1891, No. 12, 593.

einem Rohre von 200 mm ausübt, so ist der Procentgehalt an Morphin durch die Formel $p = 31 - \sqrt{961 = 25a}$ gegeben. Ferner lehrt die Erfahrung, dass eine Ablenkung von 10 Saccharometergraden = 2° 167′ Bogengraden durch eine Lösung von 1 g Morphin in 112 bis 113 cc Wasser hervorgerufen wird. Man kann mit Hülfe des Polarimeters nicht nur leicht die in einem Salze enthaltene Morphinmenge bestimmen, sondern auch die im Opium enthaltene Menge Morphin. Zu diesem Behufe entnimmt man ein Durchschnittsmuster von 15 g Opium, zerreibt dasselbe sorgsam mit 6 g gelöschten Kalkes unter allmäligem Zusatz von 150 cc destillirten Wassers und lässt dann eine halbe Stunde stehen, indem man von Zeit zu Zeit umrührt. Hierauf filtrirt man das Ganze und versetzt 53 cc des Filtrates mit 1 cc Essigsäure, 2 cc Wasser, 1 g pulverisirten Natriumsulfits, etwas Zink und agitirt die Flüssigkeit zur besseren Beschleunigung der Lösung. Nach ungefähr 1/4 Stunde filtrirt man und prüft das Filtrat im Polarimeter von 0,2 mm Dicke. Die erhaltene Drehung in Saccharometergraden sei gleich N. Hierauf giebt man in einem weiten Becherglas 60 cc der ursprünglichen Calciumhydroxydhaltigen Flüssigkeit mit 3,5 pulverisirtem Salmiak unter lebhaftem Umrühren zusammen, wodurch die Fällung des Morphins beschleunigt wird, filtrirt dann ab und versetzt 41 cc des Filtrats mit 1 cc Essigsäure, 0,75 g Natriumsulfit und einigen Zinkstückchen. Nach Verlauf einer 1/4 Stunde prüft man die zu filtrirende Flüssigkeit und notirt die Ablenkung Die erhaltene Drehung sei = n. Die Differenz N — n giebt dann die Menge Morphin an, die in 100 Theilen Opium enthalten ist. Der Zusatz von Natriumsulfit dient zur Klärung und zum Tauglichmachen der Flüssigkeit für das optische Verfahren.

Ueber *Morphincarbonsäureester;* von R. Otto u. A. Holst [1]. Der dieser Arbeit zu Grunde liegende Gedanke war zu versuchen, ob Morphin, wenn in ihm der Wasserstoff des phenolischen Hydroxyls durch Kalium ersetzt und alsdann mit Chlorkohlensäuremethylester behandelt wird, in einen Morphincarbonsäureester übergeht und ob aus dieser Verbindung durch Abspaltung von Kohlensäure das Codeïn (Methylmorphin) entstehen kann. Die Versuche lehrten, dass Letzteres nicht möglich sei, während es leicht gelang, die Aether der Morphincarbonsäure darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde das Alkaloïd in etwa 10 %ig. wässeriger Kalilauge gelöst und mit einer 10 %ig. Lösung von Chlorkohlensäureester in Benzol im Scheidetrichter geschüttelt. Das gebildete Chlorkalium bleibt in wässeriger Lösung, während der Morphincarbonsäureester in die Benzollösung eingeht. Durch Abdunsten der Benzollösung resultirt schliesslich der Ester als amorphe, firnissartige Masse. Der Methyläther schmilzt zwischen 116 bis 120°, der krystallinisch erstarrte Aethyläther bei 113°. Beide Ester sind in Wasser kaum löslich, ertheilen demselben

1) Archiv d. Pharm. 1891, 229, 618.

aber stark alkalische Reaction und besitzen den Charakter ausgeprägter einsäuriger Basen. Die salzsauren Salze beider Ester geben mit Platinchlorid, Goldchlorid, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid und Kaliumzinkjodid, nicht aber mit Gerbsäure Fällungen, von concentrirter Salpetersäure werden sie mit gelber, von concentrirter Schwefelsäure mit violetter Färbung gelöst, während Eisenchlorid zum Unterschied von Morphin sie nicht bläut. Von den Salzen (Neutralisiren der Ester mit den entsprechenden Säuren) wurden dargestellt das Sulfat $(C_{17}H_{18}NO_2O.COOCH_3)_2H_2SO_4$, ein mikrokrystallinisches Pulver vom Schmelzpunct 225°, das salzsaure und das Platindoppelsalz des Methylesters sowie das Sulfat, Oxalat, salzsaure und Platindoppelsalz des Aethyläthers. Auffallend erwies sich das Verhalten der Ester gegen Basen. Wurde z. B. zu einer verdünnten Lösung eines Salzes der Ester wässeriges Ammoniak im Ueberschuss gefügt, so kamen die in Wasser kaum löslichen Ester nicht zur Abscheidung, lassen sich jedoch der Lösung durch Benzol entziehen, sodass man hiernach wohl annehmen muss, dass die Ester dem Ammoniak gegenüber die Rolle einer Säure spielen und so in wasserlösliche Verbindungen verwandelt werden. Diese ammoniakalischen Lösungen der Ester zerfallen schon beim Stehen in der Kälte, schneller unter Erwärmen, indem hierbei Morphinkrystalle sich absetzen, während unter Wasseraufnahme und Abspaltung von Kohlendioxyd Verseifung stattfindet. Aus concentrirten Salzlösungen hingegen werden durch Zusatz von Ammoniak oder fixen Basen die Ester pflasterartig abgeschieden. Die verschiedenen von den Verfassern angestellten Versuche, die Ester durch Abspaltung von Kohlensäure in Codeïn resp. Methylcodeïn überzuführen, erwiesen sich als erfolglos. Es konnte zwar ein Gewichtsverlust ermittelt werden, (Abspaltung von Kohlensäure und geringer Mengen eines alkalisch reagirenden Körpers, dessen Geruch an Trimethylamin erinnert), der sich nahezu mit der Theorie deckte, doch konnte in den Rückständen Codeïn nicht nachgewiesen werden. Aus den von Prof. v. Schröder mit den Estern an Fröschen, Kaninchen und Hunden angestellten physiologischen Untersuchungen geht ferner hervor, dass die Wirkung der Ester mit der des Morphins nur wenig Aehnlichkeit hat, vielmehr an diejenige des Kodeïns erinnert.

Physostigmin. Die *Reactionen des Physostigmins* bespricht Umney [1]). Die englische Pharmakopöe lässt die Identitätslösungs- und Abdampfprobe nicht wie die deutsche und französische Pharmakopöe mit Ammoniak, sondern mit Kalilauge ausführen. Umney weist darauf hin, dass die Reaction aber nur mit NH_3, nicht hingegen mit den Laugen oder Carbonaten von Kalium und Natrium noch auch mit Kalk oder Baryt eintritt.

Zur Darstellung des *Physostigminsalicylats* giebt P. Birken-

1) durch Apoth.-Ztg. 1891, 69.

wald[1]) folgendes Verfahren an: Eserinsulfat wird in Wasser gelöst, diese Lösung mit überschüssigem Natriumbicarbonat in Lösung versetzt und mit wasser- und weingeistfreiem Aether ausgeschüttelt. Die Aetherauszüge werden in ein Becherglas filtrirt, in dem sich die berechnete Menge Salicylsäure in Aether gelöst befindet, durch Umrühren mit einem Glasstabe scheidet sich sofort das Physostigminsalicylat aus, das auf einem Filter gesammelt, mit reinem Aether gewaschen und schliesslich vor Luft und Licht geschützt getrocknet wird. Versuche erst die reine Base aus dem Aether zu erhalten und diese dann mit Salicylsäure in vorschriftsmässiger Wassermenge zu lösen, führten nicht zum Ziele, da trotz Anwendung der Luftpumpe nur ein rothes Product erhalten wurde. Die Verwendung von Natr. bicarbon. zur Abscheidung des Alkaloïdes von der Schwefelsäure hat Verfasser gewählt, weil stärkere Alkalien eine theilweise Ueberführung des Eserins in Rubeserin bedingen.

Physostigminsalicylat soll nach dem Deutschen Arzneibuch in 150 Theilen Wasser löslich sein. L. Reuter[2]) fand dagegen, dass beim Uebergiessen von 1 g Physostigminsalicylat in 100 g warmen destillirten Wassers eine klare Lösung sich ergab, aus welcher auch bei 20stündigem Stehen im kalten Zimmer (bei + 12° C.) sich nichts abschied.

Ueber die zwei im Kataloge zur Ausstellung des internationalen medicinischen Congresses veröffentlichten Basen aus dem *Sabadillasamen,* für welche die Namen *Sabadin* und *Sabadinin* in Vorschlag gebracht werden, theilt E. Merck[3]) nachfolgendes mit. Zur *Reindarstellung des Sabadins* wurde aus dem Nitrat (Zersetzungsschmelzp. 308°) durch Sodalösung die Base abgeschieden und mit Aether, in dem sie mässig löslich ist, entzogen. Bei langsamem Verdunsten des Aethers wird das Alkaloïd zum Theil in kurzen Nadeln abgeschieden, die bei 238—240° unter Zersetzung schmelzen, während der in Lösung verbleibende Rest des Alkaloïds nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als krystallinisch erstarrender Lack zurückbleibt. Als bestes Krystallisationsmittel empfiehlt sich gewöhnlicher Alkohol. Die Base wirkt niesenerregend auf die Nasenschleimhäute, wird durch concentrirte Salpetersäure anscheinend nicht verändert, während concentrirte Schwefelsäure zunächst eine gelbliche Färbung mit grünlicher Fluorescenz giebt, die allmälig verschwindet, um in eine blutrothe und schliesslich violette Färbung überzugehen. Eine sowohl für das Sabadin als auch für das Sabadinin charakteristische Eigenschaft ist, dass die durch Alkalien, kohlensaure Alkalien oder Ammoniak in Freiheit gesetzten Basen in Lösung bleiben und erst durch Erwärmen sich abscheiden. Die procentische Zusammensetzung führte für das Sabadin zu der Formel $C_{29}H_{51}NO_8$. Von Salzen sind dargestellt worden das Chlorhydrat $C_{29}H_{51}.NO_8$.

1) Pharm Zeitschr. f. Russl. 1891, 657. 2) Apoth-Ztg. 1891, 6, 45.
3) Archiv der Pharm. 1891, 229, 164 u. E. Merck's Jahresber. 1891.

HCl + $2H_2O$, weisse spitze Nadeln, das Bromhydrat, weisse, plattenartig gelagerte Tafeln, das bei 308° unter Zersetzung schmelzende Nitrat, das Sulfat sowie das Golddoppelsalz $C_{29}H_{51}.NO_8.HCl.AuCl_3$. Zur Reinigung des anderen Alkaloïdes, des *Sabadinins* schlägt Verfasser die Zerlegung des Sulfates mit Sodalösung und Entziehung der Base durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether und Chloroform vor. In Wasser ist das Alkaloïd ziemlich löslich und wird am besten demselben mit Chloroform entzogen. Aus Chloroform, Aether und Aceton erhält man die Base in langen haarförmigen Nadeln, die keinen bestimmten Schmelzpunct besitzen, oberhalb 160° zu sintern beginnen und bei höherer Temperatur sich zersetzen. (Die ätherische Lösung enthält in geringer Menge noch ein anderes Alkaloïd von gleichfalls unbestimmtem Schmelzpuncte.) Salpetersäure giebt mit dem Sabadinin keine sichtbare Veränderung, concentrirte Schwefelsäure eine bleibend blutrothe Färbung.

Das Sabadinin wirkt nicht niesenerregend und scheint seine procentische Zusammensetzung für die Formel $C_{27}H_{45}NO_8$ zu sprechen. Von den Salzen stellte Verfasser das Chlorhydrat $C_{27}H_{45}NO_8 + 5H_2O$, das Sulfat $C_{27}H_{45}NO_8.H_2SO_4 + 3H_2O$ (verliert bei 104° ein halbes Mol. Wasser, den Rest bei höherer Temperatur) sowie das Golddoppelsalz $C_{27}H_{45}NO_8.HCl.AuCl_3$ dar. Nach ihrem Verhalten gegen Natriumnitrit kennzeichnen sich die beiden Alkaloïde des Sabadillasamens als tertiäre Basen.

Sanguinaria-Alkaloïde. Gelegentlich der Untersuchungen, welche E. Schmidt in Gemeinschaft mit A. Henschke und F. Selle über die Alkaloïde der Wurzeln von *Chelidonium majus* und von *Stylophoron diphyllum* ausführte, betonte derselbe bereits, dass das Chelerythrin der Chelidoniümwurzel verschieden sei von dem Sanguinarin der Sanguinariawurzel. Die Untersuchungen, welche von G. König und von W. Tietz weiter hierüber ausgeführt wurden, haben nach E. Schmidt[1]) diese Angaben vollständig bestätigt. Das sogenannte Sanguinarin der Sanguinariawurzel besteht aus einem Gemische verschiedener Alkaloïde, von denen bisher vier isolirt und näher untersucht wurden: a) *Chelerythrin*, $C_{21}H_{17}NO_4$, ausgezeichnet durch die eigelbe Farbe seiner Salze, ist identisch mit dem Chelerythrin der Chelidoniumwurzel. b) *Sanguinarin*, $C_{20}H_{15}NO_4$, ausgezeichnet durch die intensiv rothe Farbe seiner Salze, ist anscheinend identisch einem der Alkaloïde der Wurzel von Stylophoron diphyllum und von Macleya cordata. Da das Chelerythrin zwei, das Sanguinarin nur eine Methoxylgruppe enthält, so ist es bei der sonstigen Aehnlichkeit dieser Alkaloïde nicht unwahrscheinlich, dass das Chelerythrin nur Methyl-Sanguinarin ist. c) *β-Homochelidonin*, $C_{21}H_{21}NO_5$, farblose Salze liefernd, ist identisch mit dem β-Homochelidonin der Chelidoniumwurzel. d) *Protopin*, $C_{20}H_{17}NO_5$, farblose Salze liefernd, ist identisch mit dem Protopin aus Opium und aus Chelidonium-

1) Verhandl. Deutscher Naturforscher und Aerzte 1891, II, 181—183.

wurzel, sowie anscheinend auch mit dem Macleyin und mit einem der Alkaloïde von Escholtzia californica. — Chelidonin wurde in Sanguinaria canadensis nicht aufgefunden.

P. Plugge [1]) untersuchte das *Alkaloïd von Sophora tomentosa L.*, welches ihm von Greshoff in Buitenzorg übermittelt worden war. Verfasser verwendete das betreffende Alkaloïd hauptsächlich zu einer vorläufigen Untersuchung auf seine physiologische Wirkung. Durch an Fröschen, Mäusen und Kaninchen angestellte Versuche ergab sich, dass es eine lähmende Wirkung ausübt, und dass es an erster Stelle ein Gift für das centrale Nervensystem ist. Die anfangs centrale Nervenlähmung pflanzt sich allmälig nach der Peripherie fort, welche Erscheinung auf eine Uebereinstimmung des Sophoraalkaloïdes mit dem Cytisin deutete. Diese Vermuthung bestätigte sich; die gelbbraune Farbe des Sophoraalkaloïdes liess sich in Einklang bringen mit der Angabe von v. d. Moer, dass ursprünglich farbloses Cytisin bei langem Aufbewahren in feuchter Luft sich gelb bis braun färbt und zerfliesst, ferner entsprach die vollkommene Löslichkeit des Alkaloïdes in Wasser, in Alkohol und in Chloroform, das Factum, dass Aether die letzterwähnten Lösungen trübt, ebenso das Ausbleiben von Farbenreactionen mit concentrirter Schwefelsäure, mit concentrirter Salpetersäure sowie die Fällbarkeit sehr verdünnter wässeriger Lösungen durch Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure und weitere Alkaloïdreagentien ganz dem Verhalten des Cytisins gegen genannte Agentien.

Um die Frage über die Identität des Cytisins, soweit die geringe Menge ausreichte, zu entscheiden, reinigte Verfasser das Alkaloïd durch Aufnehmen in salzsäurehaltigem Wasser, Ausschütteln mit Chloroform, Alkalischmachen mit Ammoniak und erneutes Ausschütteln mit Chloroform und wandte auf das so gereinigte Präparat die von v. d. Moer angegebene, für das Cytisin sehr charakteristische Reaction mit Eisenchlorid und Wasserstoffsuperoxyd an, wobei eine intensiv blaue Färbung erhalten wurde. Da ein endgültiger Beweis (Schmelzpunctbestimmung, Elementaranalyse, sowie Darstellung von Salzen) wegen der geringen Menge des Sophoraalkaloïdes unterbleiben musste, so verwendete Verfasser den Rest des Alkaloïdes zu Versuchen über den Einfluss dieses Giftes auf die Abgabe von Sauerstoff im Blut, wobei vollständige Uebereinstimmung des Sophoraalkaloïdes mit dem Cytisin constatirt werden konnte.

Sparteïn. Durch directe Oxydation des Sparteïns, $C_{15}H_{26}N_2$, und Ausschütteln der Reactionsflüssigkeit mit Chloroform gelangte F. B. Ahrens [2]) zum *Oxysparteïn*, $C_{15}H_{24}N_2O$. Dasselbe bildet weisse, etwas hygroskopische Nadeln, die bei 83 bis 84° schmelzen. Es ist in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich. *Oxysparteïnchlorhydrat,* $C_{15}H_{24}N_2O.2HCl + H_2O$, bildet schöne,

1) Archiv der Pharm. 1891, 229, 561.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 1095.

grosse, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Das *Bromhydrat* bildet wasserhelle Rhomben, das *Sulfat* feine, glänzende, leicht lösliche Nadeln.

Strychnin. Zur *Constitution des Strychnins;* von J. Tafel[1]). Ueber die Art der Kohlenstoffverkettung im Strychninmolekül, sowie über die Rolle der Sauerstoff- und Stickstoffpaare in demselben sind sichere Aufschlüsse bisher nicht ertheilt worden. Verf. hat aus diesem Grunde ein eingehendes Studium des Strychnins in Angriff genommen und zunächst das Methylstrychnin und die Hydrate des Alkaloïds untersucht. Beim Behandeln des Strychnins mit alkoholischem Natrium entsteht das *Strychnol*, welchem Loebisch und Schoop die Formel $C_{21}H_{26}N_2O_4$ gaben, welches aber nach Tafel die Formel $C_{21}H_{24}N_2O_3$ besitzt. Die Bildung des Strychnols besteht also in der Aufnahme von nur 1 Mol. Wasser in das Strychninmolekül. Weitere Untersuchungen des Strychnols haben ergeben, dass der Körper unzweifelhaft eine Amidogruppe und ein Carboxyl enthält, also eine Imidosäure ist. Diese Gruppen lassen sich im Strychnin selbst nicht nachweisen, sie entstehen also durch den Eintritt des einen Moleküls Wasser. Hierdurch ist die Annahme berechtigt, dass im Strychnin die Gruppe —CO—N = enthalten sei; dann stehen Strychnol und Strychnin in einem ähnlichen Verhältniss zu einander wie Isatinsäure und Isatin bezw. Pseudoisatin. Tafel schlägt deshalb für das Hydrat des Strychnins den Namen *Strychninsäure* vor. Dass in letzterer die Amidogruppe vorhanden ist, beweist die Bildung eines gut charakterisirten Nitrosamins bei Einwirkung von salpetriger Säure, ferner der Verlauf der Methylirung des Körpers, welche letztere zugleich auch den untrüglichen Beweis für das Vorhandensein eines Carboxyls lieferte. Die Imidogruppe durch Einführung von Säureradicalen, das Carboxyl durch Esterbildung nachzuweisen, gelingt dagegen nicht direct, weil die Strychninsäure bei Einwirkung von Mineralsäuren sich glatt in Strychnin zurückverwandelt, welche Beobachtung übrigens auch schon Loebisch und Schoop machten. — Tafel hat nun weiter gefunden, dass sowohl Methylstrychnin wie das Dimethylstrychnin *Betaïne* sind. Das erstere enthält eine Amidogruppe, welche in letzterem methylirt ist. Hierfür lässt sich auch das Verhalten beider Körper gegen salpetrige Säure anführen. Während das Methylstrychnin damit ein Nitrosamin bildet, wird das Dimethylstrychnin in einen Nitrosokörper verwandelt, welcher ganz dem Nitrosodimethylanilin entspricht. Die Analogie zwischen Dimethylstrychnin und Dimethylanilin erstreckt sich auch auf die Bildung der Leukobase eines grünen Farbstoffes beim Erwärmen mit Benzaldehyd und Chlorzink und auf die Bildung eines gelben Azofarbstoffes bei Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure. — Ausser der Strychninsäure sind in der Literatur noch zwei weitere Hydrate beschrieben

1) Liebig's Annal. d. Chem. 1891, 264, 33 und 84.

worden, welche mit der ersteren isomer sind; alle drei Körper müssen als isomere Imidosäure aufgefasst werden.

J. Tafel hat seine Untersuchungen fortgesetzt und gefunden, dass die Hydrate des Strychnins isomere Imidosäuren sind und das Strychnin selbst als das innere Anhydrid einer dieser Imidosäuren, der Strychninsäure zu betrachten ist. Die Methylirungsproducte des Strychnins, Methyl- und Dimethylstrychnin, sind betaïnartige Derivate derselben Strychninsäure. In der Gruppe $-CO.N=$ des Strychnins haftet der Stickstoff mit einer Valenz an einem Benzolkern. — Die *Strychninsäure* $(C_{20}H_{22}ON)\langle^{NH}_{COOH}$ erhält man und zwar frei als Isostrychninsäure, wenn man 10 Th. Strychnin mit 1 Th. Natrium und 10 Th. Alkohol im verschlossenen Gefäss 12 Stunden lang auf 50—55° erwärmt, dann mit 200 Th. Wasser versetzt, den Alkohol verjagt, unverändertes Strychnin abfiltrirt und die Lösung mit Essigsäure schwach ansäuert. Lufttrocken enthält die Säure $4H_2O$, welche sie im Vacuum völlig verliert. Im Wasserstoffstrome verliert die Strychninsäure schon bei 170°, völlig bei 190° Wasser und verwandelt sich in Strychnin.

Ueber *Tylophorin* s. S. 25.

IX. Glykoside.

(Ueber verschiedene hierunter nicht angeführte Glykoside ist bereits im Abschnitt „Pharmakognosie" berichtet worden.)

Ueber die *Natur und Eigenschaften der Glykoside* [1]).

Die *Glykoside von Anagallis arvensis* hat Schneegans [2]) nach dem von Kobert angegebenen Verfahren dargestellt. Das zuerst Abgeschiedene entspricht der *Polygalasäure* und besteht aus einem röthlich gefärbten Pulver. Der Geschmack desselben ist scharf und hinterlässt Kratzen im Halse. Im Wasser ist es leicht und klar löslich. Die Lösung schäumt stark, reagirt deutlich sauer und reducirt nach dem Kochen mit verdünnten Säuren Fehling'sche Lösung. In verdünntem Alkohol ist es leicht löslich. Absoluter Alkohol löst es ziemlich schwer in der Kälte, leicht und klar in der Wärme. Die Lösung trübt sich beim Erkalten. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit rothgelber Farbe, die beim Erwärmen allmälig in Roth, Dunkelroth und Violett übergeht. Salpetersäure löst ihn mit rubinrother, Ammoniak und Salzsäure mit goldgelber Farbe auf. Neutrales essigsaures Blei erzeugt in der wässerigen Lösung einen gelben Niederschlag, der sich in Essigsäure löst. Das *zweite Glykosid* stellt ein schwach gelblich gefärbtes Pulver dar, dessen Eigenschaften mit denjenigen des *Sapotoxins* und des *Senegins* identisch sind. Es löst sich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, schwer in kaltem,

1) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 296.
2) Journ. der Pharm. v. Elsass-Lothr. 1891, 171.

absolutem Alkohol. Die wässerige Lösung reagirt neutral, schäumt stark und reducirt nach dem Kochen mit verdünnten Säuren Fehling'sche Lösung, wird ferner durch neutrales essigsaures Blei nicht, dagegen durch basisch essigsaures Blei gefällt.

Condurangin. M. Bocquillon [1]) hat die verschiedenen in der Rinde von Gonolobus Condurango vorhandenen Condurangine getrennt und analysirt. Er unterscheidet Condurangin α, löslich in Aether, Zusammensetzung: Formel $C_{16}H_{30}O_6$, dasselbe giebt 25 % Glykose. — Condurangin β, löslich in Wasser, durch Hitze gerinnend. Formel $C_{16}H_{12}O_6$, giebt 14 % Glykose. — Condurangin γ, wasserlöslich, durch Hitze nicht gerinnend, von derselben Zusammensetzung und Formel wie Condurangin β, giebt 20 % Glykose. — Condurangin δ. Dieser Körper wird erhalten durch das alkoholische Extract von Condurangin β in Schwefelsäure; giebt 2,5 % Glykose. — Als Condurangin ε endlich bezeichnet Verfasser das Condurangin, erhalten aus der Verseifung des Condurangoharzes; Formel $C_{48}H_{86}O_{18}$, giebt 11,80 % Glykose.

Ueber *Condurango-Glykoside* s. auch S. 27.

Coronillin ist ein in den Samen von Coronilla scorpioides, C. varia u. C. emerus und anderen Coronillaarten enthaltenes, in Form durchsichtiger bernsteinfarbener Platten krystallisirendes Glykosid, welches leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich ist und ausserordentlich bitter schmeckt. Es gehört zur Gruppe der Digitalisglykoside, wirkt wie dieses auf das Herz. Mit H_2SO_4 giebt es eine rothe bis braune, auf Zusatz von HNO_3 + Kupferchlorid eine rothe Färbung, die nach Schlagdenhauffen und Reeb [2]) so charakteristisch ist, dass man noch 0,00025 g Coronillin nachweisen kann.

Frangulin. J. E. Thorpe und A. K. Miller [3]) haben eine grössere Menge reinen Frangulins dargestellt und gefunden, dass die von Schwabe aufgestellte Formel $C_{21}H_{20}O_9$ richtig ist. Bei der Hydrolyse des Frangulins entstehen *Emodin* $C_{15}H_{10}O_5$ und *Rhamnose* $C_6H_{12}O_5$. Dem rohen Frangulin haftet eine Substanz an, welche mit dem Emodin isomer ist. Sie krystallisirt in goldgelben Nadeln, sublimirt leichter als das Frangulin und schmilzt bei 202—203°. Der Körper ist wahrscheinlich ein isomeres *Trihydrooxymethylanthrachinon.*

Helixin, das Glykosid des Epheus. G. Joulin [4]) kocht die zerschnittenen Stengel und Wurzeln mit Wasser aus, behandelt den filtrirten Auszug mit Bleiessig, sammelt den entstandenen Niederschlag auf einem Filter, wäscht mit kaltem destillirtem Wasser nach und zersetzt mit H_2S. Die so erhaltene, gelbe Flüssigkeit wird im Wasserbad zur Sirupsconsistenz abgedampft, mit Alkohol aufgenommen und hinterlässt dann die alkoholische Lösung beim Abdampfen das Helixin in Form einer sirupösen

---

1) Apoth.-Ztg. 1891, 510. 2) Journ. de pharm. d'Alsace-Lorraine 1891; Repert. der Pharmacie 1891, No. 7, 217. 3) Chem.-Ztg. 1891, 1886. 4) Journal de pharmacie 1891, 215.

gelb-röthlichen Masse, die mit dem Arnicin einige Aehnlichkeit hat. Dieselbe besitzt einen adstringirenden, leicht bitteren Geschmack, röthet blaues Lackmuspapier und reducirt Fehlingslösung nur nach Behandlung mit einer Mineralsäure. Ihre wässerige Lösung wird durch Bleiacetat gefällt. In Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether, Chloroform und Benzin ist es löslich. Concentr. H_2SO_4 färbt es lebhaft roth, HCl, sowie Ammoniak gelb, Pyridin ruft in seinen Lösungen einen olivengrünen Niederschlag, Ferrisalze eine grüne, Rhodankali eine rosenfarbene aber bald verschwindende Färbung hervor. Kaliumdichromat färbt die Lösung anfangs roth, dann schön grün, während man mit Aetznatron sofortige grüne Färbung erzielt. Giesst man einen Ueberschuss von Aether in eine alkoholische Helixinlösung, so entsteht eine bald wieder verschwindende Trübung. Beim Schütteln schäumt die wässerige Lösung des Glykosids ähnlich einer Saponinlösung.

Quercetin. J. Herzig [1]) entscheidet sich nach von ihm ausgeführten Molekulargewichts-Bestimmungen nach Beckmann für die von Löwe zuerst aufgestellte Formel $C_{15}H_{10}O_7$ für das Quercetin. Das *Rhamnetin* erscheint als Monomethylquercetin, $C_{16}H_{12}O_7$. Für das *Fisetin* weist Herzig die Formel $C_{15}H_{10}O_6$ nach. Da dasselbe vier Hydroxylgruppen enthält, während im Quercetin deren fünf nachgewiesen werden können, so charakterisirt sich das Quercetin als ein Oxyfisetin. Hiermit steht im Einklange, dass man bei der Oxydation des Fisetins mittels des Luftsauerstoffes Protocatechusäure und Resorcin erhält, während dieselbe Reaction beim Quercetin Protocatechusäure und Phloroglucin liefert.

Linamarin. Jorissen und Hairs [2]) haben aus Leinkeimlingen ein Glykosid hergestellt, welches von Amygdalin verschieden ist, und welches die Ursache des unter gewissen Bedingungen stattfindenden Auftretens von Blausäure ist. Die Herstellung geschieht in folgender Weise: Man lässt Leinsamen, gehörig befeuchtet, auskeimen, trocknet die ausgekeimten Pflanzen an der Luft und pulverisirt sie. Unter Verwendung eines Rückflusskühlers wird das Pulver mit Alkohol extrahirt und dann abfiltrirt. Das Filtrat wird vom Alkohol befreit, das hinterbliebene Extract mit Wasser aufgenommen, von ausgeschiedenem Oel getrennt, und die filtrirte wässerige Schicht mit Bleiacetat versetzt; der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt. Aus dem Filtrat wird das überschüssige Blei mit H_2S gefällt und abfiltrirt. Das Filtrat wird eingedunstet zur Extractdicke, mit absolutem Alkohol aufgenommen und nochmals filtrirt. Nach Entfernung des grössten Theiles des Alkohols wird das zehnfache Volumen Aether hinzugesetzt, wodurch unreine Substanzen und etwas Linamarin gefällt werden. Durch Decantiren werden dieselben von der Flüssigkeit getrennt, und dieselbe zur Sirupdicke eingedampft. Durch

1) Chem. Ztg. 1891, 723.
2) Répert. de Pharm. 1891, 416 durch Pharm. Ztg. 1891, No. 82.

Trocknen über Schwefelsäure wird eine noch stark gefärbte krystallinische Masse erhalten, die durch mehrfaches Auflösen und Ausfällen, sowie zuletzt durch Umkrystallisation aus absolutem Alkohol gereinigt wird. Das Linamarin stellt farblose und geruchlose, bitter schmeckende Nadeln dar, ist im gleichen Gewicht Wasser, ebenso in Alkohol löslich, in Aether aber fast unlöslich, von neutraler Reaction und schmilzt bei 134° ohne Zersetzung. Im geschlossenen Rohr erhitzt, schmilzt es zuerst und entwickelt dann weisse Dämpfe, die nach Blausäure riechen, aber kein Benzaldehyd enthalten. Schwefelsäure bewirkt in der Kälte keine Färbung. Eine wässerige Lösung entwickelt auf Zusatz von Leinsamenmehl (nicht aber auf Zusatz einer Mandelemulsion) reichliche Mengen Blausäure. Das Linamarin reducirt alkalische Kupferlösung nicht; durch verdünnte Mineralsäuren tritt Spaltung in gährungsfähigen und reducirenden Zucker, Blausäure und einen dritten Körper ein, der flüchtig ist, mit Jod auf Zusatz von Kalilauge Jodoform bildet und den Charakter eines Ketons besitzt. Beim Behandeln des Linamarins mit Baryumperoxyd entsteht Ammoniak. Die Elementaranalyse ergab die Werthe C = 47,88 %, H 6,68 %, N 5,55 %, O 39,89 %.

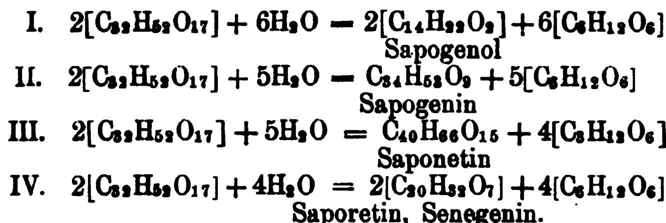
Saponin. Mit den beiden Arbeiten von N. Kruskal „*Ueber einige Saponinsubstanzen*“ und „*Ueber Agrostemma Githago*“ ist, wie R. Kobert[1]) mittheilt, eine sich über 5 Jahre hinziehende Untersuchung zu einem theilweisen Abschluss gekommen. Es hat sich nachweisen lassen, dass der einheitliche Begriff *Saponin*, von welchem noch jetzt viele chemische Lehr- und Handbücher sprechen, für die Pharmakologie nicht mehr existirt und dass dieses Wort, welches höchstens als Collectivbegriff noch anwendbar ist, auch aus den Preislisten von Merck, Gehe, Trommsdorff u. s. w. ganz gestrichen und durch die Worte *Quillaja-Sapotoxin*, *Quillajasäure* u. s. w. ersetzt werden muss. Zum mindesten müsste bei Aufführung unter dem Namen Saponin die Droge, aus welcher es gewonnen wurde, und die Methode der Darstellung kurz angegeben werden. Ohne diese Zusätze ist ein Handelssaponin werthlos. Wir haben es nämlich bei den sog. Saponinen mit Reihen von Körpern zu thun, welche nach mehreren allgemeinen Formeln zusammengesetzt sind. Eine dieser Formeln, welche Kobert hier zum ersten Male veröffentlicht, scheint $C_nH_{2n-8}O_{10}$ zu sein. Von der Reihe der zu dieser Formel gehörigen Glieder sind wenigstens drei bekannt. Das bekannteste derselben, das Saponin von Ed. Stütz, hat die Formel $C_{19}H_{30}O_{10}$, welche dieser Autor selbst im Stande war zu zergliedern: $C_{19}H_{25}(OH)_5O_5$. Wenn die Analysen der genannten Arbeiten richtig sind, so haben wir ein gewisses Recht, in dieser Formel zwei Methoxylgruppen zu vermuthen, und können sie daher weiter zergliedern zu $C_{17}H_{19}(CH_3)_2(OH)_5O_5$. Das unterste Glied dieser Reihe, welchem den Analysen zufolge die Formel $C_{17}H_{26}O_{10}$

1) Arbeiten des pharmakologischen Instituts zu Dorpat, Heft 6.

zukommt, theilt diese Formel mit dem krystallinischen *Syringin*, welches nach den eingehenden Untersuchungen von G. Körner als Oxymethylconiferinhydrat aufgefasst werden muss. Wie die Substanzen von der Formel $C_{17}H_{26}O_{10}$ ist auch das Syringin ein Glykosid, welches ebenfalls mit conc. Schwefelsäure eine charakteristische Farbenreaction giebt. Ob noch weitere Analogien zwischen beiden bestehen, muss später festgestellt werden. — Es ist nun von grösstem Interesse, dass für jedes Glied der Saponin-Reihe sich mehrere Substanzen haben ausfindig machen lassen, welche nicht nur bei der Elementaranalyse identische Zahlen geben, sondern sich auch bei allen chemischen Reactionen gleich verhalten, bei pharmakologischer Prüfung aber enorme Verschiedenheiten in der Intensität der Giftigkeit zeigen; ja eine der Substanzen, das Agrostemma-*Sapotoxin*, zeigt auch qualitativ ein von den übrigen Saponinen verschiedenes physiologisches Verhalten, indem es vom subcutanen Gewebe und vom Magen-Darmkanal aus resorbirt werden kann. Dies ist in chemischer und pharmakologischer Beziehung gleich wichtig. In chemischer Hinsicht mahnt es, Substanzen, welche gleiche elementare Zusammensetzung zu haben scheinen und weder in physikalischer noch in chemischer Hinsicht verschiedene Eigenschaften zeigen, nicht etwa vorschnell als identisch zu bezeichnen. In pharmakologischer Beziehung mahnt es uns, die Frage der Getreideverunreinigung durch Kornradesamen von Neuem zu untersuchen und möglichst ernst zu nehmen, denn die Kornrade wird durch den Nachweis der Resorbirbarkeit ihres Sapotoxins zu einem gefährlichen Gifte. (Ueber die Möglichkeit, die Kornradesamen doch als Nahrungsmittel zu verwerthen, siehe Seite 173).

O. Hesse weist auf die Unklarheiten in den Angaben über die *Saponine* hin. Während Christophsohn das *Saponin* aus der *Saponariawurzel*, das *Struthiin* aus der *Gypsophilawurzel*, das *Githagin* und das *Quillaïn* für identisch unter sich und wahrscheinlich auch mit dem *Senegin* hält, unterscheidet Kobert zwischen dem Saponin aus der Quillajarinde und dem Senegin. Nach Hesse dürften alle genannten Verbindungen identisch und einfach als Saponin zu bezeichnen sein. Die Differenz in den Angaben erklärt sich dadurch, dass die verschiedenen Untersucher nicht immer genügend reine Präparate unter den Händen hatten. Bezüglich der Formel für das Saponin geht Hesse inductiv vor. Bei der vollständigen Spaltung des Saponins entsteht ein „Sapogenol“ genannter Körper, dessen Formel zu $C_{14}H_{22}O_2$ angegeben wird und 3 Mol. Glykose enthält. Daraus berechnet H. die Formel des Saponins zu $C_{32}H_{52}O_{17}$, mit deren Annahme sich alle bisher für das Saponin beobachteten Thatsachen gut vereinigen lassen. Die bisher durchgeführten Spaltungen des Saponins interpretirt H. an der Hand der neuen Formel wie folgt:

1) Liebig's Annal. d. Chemie 261, 371.



I. $2[C_{32}H_{52}O_{17}] + 6H_2O = 2[C_{14}H_{22}O_2] + 6[C_6H_{12}O_6]$
Sapogenol

II. $2[C_{32}H_{52}O_{17}] + 5H_2O = C_{34}H_{52}O_9 + 5[C_6H_{12}O_6]$
Sapogenin

III. $2[C_{32}H_{52}O_{17}] + 5H_2O = C_{40}H_{66}O_{15} + 4[C_6H_{12}O_6]$
Saponetin

IV. $2[C_{32}H_{52}O_{17}] + 4H_2O = 2[C_{20}H_{32}O_7] + 4[C_6H_{12}O_6]$
Saporetin, Senegenin.

Sapogenol ist der bei der Spaltung auftretende phenolartige Körper (das Sapogenin von Rochleder).

Sapotin, das Glykosid von Achras Sapota, hat E. Michaud[1]) dargestellt. Der Samenkern wird geschabt und bei 100° getrocknet, dann wiederholt zur Entfernung des Fettes und Harzes mit Benzin ausgewaschen. Das anhaftende Benzin wird durch Erwärmen auf 100° vertrieben; dann wird mit Alkohol ausgekocht. Das Sapotin scheidet sich als voluminöser Niederschlag aus. Durch zweifache Umkrystallisation und Trocknen wird es dann ganz rein als weisses, geruchloses, mikrokrystallinisches Pulver erhalten von ausserordentlich bitterem und brennendem Geschmack, das stark zum Niesen reizt und schon in gewisser Menge in's Auge gebracht, reichlichen Thränenguss und Brennen im Gefolge hat. Es schmilzt bei 240° unter Bräunung. Polarisirtes Licht wird links gedreht und zwar $[\alpha]_D = -32{,}11$. Sehr löslich in Wasser und kochendem, weniger in kaltem Weingeist, unlöslich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die alkoholische Lösung wird durch Aether gefällt. Während Tannin ohne Einfluss ist, bildet Bleiessig in der wässerigen Lösung einen gelatinösen Niederschlag, der im Ueberschusse des Reagens sich löst. Einige Kryställchen färben Schwefelsäure orangeroth bald in granat übergehend; Fehlingsche Lösung wird nicht reducirt. Die Elementar-Analyse ergab als Formel $C_{29}H_{52}O_{20}$. Die wässerige Lösung trübt sich nach Zusatz von Schwefelsäure und zum Kochen erhitzt nach 5 Minuten, worauf sich bald ein reichlicher Niederschlag und Glykose bilden. Dem Niederschlag giebt M. den Namen *Sapotiretin*, 100 Theile Sapotin geben 51,58 Zucker und 49,42 Sapotiretin $C_{29}H_{52}O_{20} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{17}H_{28}O_{10}$. Das Sapotiretin ist eine amorphe Substanz, unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol, löslich in Chloroform, wenig löslich in Aether.

X. Bitterstoffe.

(Ueber verschiedene, hierunter nicht aufgeführte Bitterstoffe ist bereits im Abschnitt „Pharmakognosie" berichtet worden.)

Andromedotoxin ist nach den neueren Forschungen Plugge's[2]) weder Alkaloïd noch Glykosid, sondern eine stickstofffreie, indifferente Verbindung von der Formel $C_{31}H_{50}O_{10}$, es stimmt am

---

1) Arch. de Sc. phys. et natur. 1891, Nov. u. Repertor. d. Ph. 1892, 5.
2) Apoth. Ztg. 1891, 234.

meisten überein mit dem Digitoxin, Podophyllotoxin, Cicutoxin u. s. w. Im reinen Zustande bildet es sehr weisse, gut krystallisirte, bei 228 bis 229° schmelzende, von Krystallwasser freie, zierliche Nädelchen. In Wasser von 12° löst es sich im Verhältniss 1 : 36; in 14 %igem Alkohol 1 : 9, in Amylalkohol 1 : 87, in Chloroform 1 : 400, in Aether 1 : 1400. Ganz charakteristisch sind seine Löslichkeitsverhältnisse in Wasser von verschiedener Temperatur und seine optischen Eigenschaften. Kaltes Wasser löst ca. 2 % Andromedotoxin, kochendes Wasser nur den dritten Theil (= ²/₃ %). Mithin wird aus einer kaltgesättigten wässerigen Lösung durch Erwärmen zur Kochhitze eine beträchtliche Quantität in Form hübscher Nädelchen abgeschieden. Die wässerige, alkoholische oder amylalkoholische Lösung ist linksdrehend, die in Chloroform dagegen rechtsdrehend. Die tödtliche Gabe schwankt zwischen 0,1 bis 0,45 mg pro Kilo, und zwar 0,1 Frosch, 0,25 Kaninchen, 0,3 Hund, 0,45 Katze. Obwohl das Andromedotoxin curareähnliche Wirkung auf die motorischen Nerven ausübt, scheint doch Lähmung des Respirationscentrums Todesursache zu sein.

P. C. Plugge[1]) untersuchte eine grosse Anzahl Ericaceen auf ihren Andromedotoxingehalt, die ihm theils von der Firma Schuchardt in Görlitz, von Mr. D. Hooper und von J. Seewer übermittelt worden waren, theils von seinem selbst gesammelten Materiale stammten. Das Ergebniss seiner Untersuchungen ist in nachfolgender Tabelle zusammengefasst.

Adromedotoxinhaltige Ericaceen.	Andromedotoxinfreie Ericaceen.
Andromeda japonica Thunb.	Arbutus Andrachne L.
„ polifolia L.	„ canariensis Lam.
„ Catesbaei Wall.	„ integrifolia Lam.
Azalea indica L.	„ Unedo L.
Cassandra calyculata Don.	Aretostaphylos officinalis Wimm.
(Andromeda calyculata L.)	(Arbutus Uva Ursi L.)
Kalmia angustifolia L.	Arctostaphylos alpina Spreng.
„ latifolia L.	„ glauca.
Monotropa uniflora L.	Gaultheria procumbens L.
Picris formosa Don.	„ fragrantissima Wall.
„ ovalifolia Don.	Clethra arborea Ait.
(Andromeda ovalifolia Wall.)	„ alnifolia L.
Rhododendron ponticum L.	Erica arborea L.
„ chrysanthum L.	„ vulgaris L.
„ hybridum Ker.	Chimophila umbellata Nutt.
„ maximum L.	(Pyrola umbellata L.)
„ Falkoneri Hook.	Pyrola maculata L.
„ grande Wight.	„ rotundifolia L.
„ barbatum Wall.	Ledum palustre L.
„ fulgens Hook.	„ latifolium Lam.
„ cinnabar. Roxb.	Rhododendron hirsutum.
„ punicum Roxb.	„ ferrugineum L.
(Rhodod. arboreum Smith).	

1) Archiv. der Pharm. 1891, 229. 552.

Cantharidin. *Cantharidinsaures Kalium*, das von Liebreich empfohlene Heilmittel gegen Tuberkulose, lässt derselbe wie folgt darstellen: 0,2 g Cantharidin, 0,4 g Kalihydrat werden genau abgewogen, in einem 1000 cc Maasskolben mit etwa 20 cc im Wasserbade erwärmt, bis klare Lösung erfolgt, dann allmählich unter fortdauernder Erwärmung bis ungefähr zur Marke Wasser zugesetzt und nach Erkalten bis zu 1 Liter Wasser aufgefüllt[1]).

Ueber die *Wirkung des Cantharidins und die Zubereitung der Injectionsflüssigkeit* von O. Liebreich[2]).

Ueber Cantharidin, dessen Herstellung; Prüfung und Eigenschaften, sowie dessen Salze finden sich zusammenhängende Angaben in Pharm. Centralh. 1891, 139.

Chemische Untersuchungen über das Cantharidin von F. Anderlini[3]).

Untersuchungen über das *Digitaleïn* hat J. Houdas[4]) angestellt. Schmiedeberg theilt bekanntlich die physiologisch wirksamen Stoffe aus Digitalis in zwei Gruppen, in Wasser lösliche und darin unlösliche Digitaline. In Rücksicht auf die Löslichkeitsverhältnisse in absolutem Alkohol nimmt er die Existenz zweier löslicher Digitaline an, welche beide Glykoside sind: das Digitonin, welches amorph ist und sich in absolutem Alkohol sehr wenig löst, und das Digitaleïn, welches in Alkohol leicht löslich ist. Nach Houdas bestehen die löslichen Digitaline Schmiedeberg's fast ganz aus einem einzigen Glykosid, welches Verfasser Digitaleïn nennt. Die bei der Darstellung des Digitalins erhaltenen wasserlöslichen Stoffe wurden mit absolutem Alkohol behandelt, worauf die Lösung nach Schmiedeberg's Angaben, um dessen Digitaleïn zu erhalten, mit Aether gefällt wurde. Die Niederschläge wurden sehr oft fractionirt. In allen Fällungen fand Verf. denselben krystallisirten Körper, welcher sich identisch erwies mit demjenigen, den der in absolutem Alkohol unlösliche Theil lieferte. Charakteristisch für Digitaleïn ist, dass beim Versetzen seiner wässerigen Lösung mit einem Alkohol der Fettreihe eine krystallisirte Verbindung aus Alkohol und hydratirtem Digitaleïn entsteht. Die Löslichkeit dieser Krystalle steht im umgekehrten Verhältniss zum Molekulargewicht des angewendeten Alkohols. Die Phenole scheinen sich gerade wie die Alkohole zu verhalten; wenigstens lieferte das gewöhnliche Phenol eine vollkommen krystallisirte Verbindung. Das mit gewöhnlichem Alkohol krystallisirte Digitaleïn verliert sein Wasser und seinen Alkohol bei 110°. Das Digitaleïn löst sich ziemlich langsam in kaltem, sehr schnell aber in heissem Wasser. Diese Lösung hinterlässt beim Verdampfen eine glasartige Masse und konnte das Digitaleïn aus Wasser nicht krystallisirt erhalten werden. In absolutem Alkohol löst sich das Glykosid sehr wenig und in Chloroform,

1) Pharm. Ztg. 1891, 146. 2) Pharm. Ztg. 1891, 162.
3) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 24, 1993; s. a. Repert. d. Pharm. 1891, 91.
4) Chem. Ztg. 1891. Rep. 331.

Aether und Ligroïn gehen nur Spuren desselben über. Es ist linksdrehend; $\alpha[_D] = - 49,25°$. Beim Erhitzen ballt es sich gegen 250° zusammen, schwillt bei etwa 270° auf und ist bei 280° vollständig caramelisirt. An der Luft scheint das Digitaleïn unverändert zu bleiben. Die wässerige Lösung hält sich ziemlich lange unverändert; sie wird durch Tannin und ammoniakalisches Bleiacetat gefällt. Die Resultate der Elementaranalyse entsprechen ziemlich den von Schmiedeberg erhaltenen und stimmen auf die Formel $C_{31}H_{52}O_{17}$, welche Verf. indess nur mit Reserve giebt. Durch sehr vorsichtige Einwirkung verdünnter Säuren auf das Digitaleïn konnte Verf. letzteres in zwei Glykoside spalten, ohne dass hierbei Glykose frei wird. Krystallisirt konnten diese Glykoside nicht erhalten werden.

Die Untersuchungen über *Digitonin* und *Digitogenin*. Das wasserlösliche sogenannte deutsche Digitalin des Handels liefert beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure neben Dextrose und Galaktose reichlich Digitogenin, wie Kiliani schon früher mittheilte. Dem so erhaltenen Digitogenin kommt die Formel $C_{15}H_{24}O_3$ zu, der Muttersubstanz desselben, dem Glykosid Digitonin, die Formel $C_{27}H_{44}O_{13}$, wie H. Kiliani [1]) durch die Untersuchung von im krystallisirten Zustande dargestelltem Digitonin nunmehr erweisen konnte. *Digitonin.* Dasselbe krystallisirt mit grösster Leichtigkeit aus 85 %igem Weingeist. Es wird dem oben erwähnten Digitalin des Handels — Digitalin. pur. pulv. — durch den Weingeist entzogen, zur Krystallisation gebracht und durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Lösung geschieht mit kochendem Weingeist und muss langsam abkühlen. Die Kryställchen enthalten ein Molekül Wasser, entsprechen also der Zusammensetzung $C_{27}H_{44}O_{13} + H_2O$. Das Digitonin ist linksdrehend, beim Erhitzen in der Kapillare bleibt es bis 220° rein weiss, beginnt bei 225° zu sintern und erweicht dann allmählich bis 235° unter Gelbfärbung. Während das amorphe Digitonin Schmiedeberg's sich in Wasser in jedem Verhältniss löst, ist das krystallisirte schwer löslich. Erhitzt man das Digitonin mit verdünnter Salzsäure, so erhält man nahezu die berechneten Mengen Digitogenin, Dextrose und Galaktose. — Das vom Verfasser schon früher beschriebene *Digitogenin*, $C_{15}H_{24}O_3$, lässt sich acetyliren. Man erhält auf die Weise das Monoacetyldigitonin, $C_{15}H_{23}O_3(C_2H_3O)$. Bei der Oxydation mit Chromsäure gelangt man zu einer Säure, der Digitogensäure, $C_{14}H_{22}O_4$, welche aus Alkohol in farblosen, zu Warzen vereinigten Nadeln oder dünnen Prismen krystallisirt. Die Digitogensäure erwies sich als einbasisch. — In alkalischer Lösung vorsichtig mit Kaliumpermanganat versetzt wird die Digitogensäure nach der Gleichung $C_{14}H_{22}O_4 + O = C_{14}H_{20}O_4 + H_2O$ in die ebenfalls einbasische *Oxydigitogensäure*, $C_{14}H_{20}O_4$, übergeführt. Wird die alkalische Lösung so gewählt, dass auf 1 Theil Säure 3 Theile (statt 1 Theil wie im ersteren Falle)

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 339.

Aetzkali genommen werden, so wird mehr Permanganat verbraucht. Das Reactionsproduct ist ein Gemenge von Oxydigitogensäure und einer Säure der Formel $C_{10}H_{16}O_4$. Letztere ist gleichfalls einbasisch und wird von Kiliani als *Digitsäure* bezeichnet. — Sämmtliche hier besprochenen Substanzen besitzen keine Giftwirkung.

In dem chemischen Theile der Untersuchungen über die *Fruchtschalen der Garcinia Mangostana*, welche wegen ihrer herrlichen Früchte zu den beliebtesten Genussmitteln der Europäer in Indien gehört, giebt R. Liechti[1]) zunächst verschiedene Darstellungsmethoden für das von W. Schmid s. Z. aus den Fruchtschalen isolirte *Mangostin*. Die mit kaltem und heissem Wasser behandelten, gepulverten Fruchtschalen wurden mit concentrirtem Alkohol heiss erschöpft, das alkoholische Extract wiederholt mit kaltem Wasser so viel nur möglich von der Gerbsäure befreit und nach dem Trocknen bei 100° von neuem mit absolutem Alkohol behandelt, wobei eine ziemliche Menge von Phlobaphen zurückbleibt. Die filtrirte Lösung wurde alsdann zur weiteren Ausfällung von Beimengungen mit Salzsäure oder Essigsäure und hierauf mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Sehr bald scheidet sich dann am Boden des Gefässes ein Harz ab, von dem man die obere klare, noch stark braun gefärbte Flüssigkeit durch Dekantation trennt. Die abgegossene Flüssigkeit wurde hierauf nochmals mit Wasser bis zur Trübung versetzt, etwas erwärmt, vom ausgeschiedenen Harze getrennt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. In verdünnter Lösung schied sich jetzt das Mangostin krystallinisch und von ziemlicher Reinheit aus und wurde durch Kochen mit wenig Kohle und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Auch durch Kochen der zur Krystallisation hergerichteten Lösung mit gekörnter Thierkohle und nachheriges Ausziehen der getrockneten Kohle mit heissem Alkohol konnte das Mangostin sehr rein erhalten werden. Dasselbe bildet hellgelbe, feine Blättchen ohne Geruch und Geschmack vom Schmelzpunct 173°. In Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Aceton und concentrirter Schwefelsäure ist es mit gelber Farbe löslich, schwer löst es sich in Benzol, während Petroläther es nicht zu lösen vermag. Gelöst wird es ferner von Aetzkalien und lässt sich aus diesen Lösungen dann wieder durch verdünnte Säuren abscheiden. Auf die Lösungen der Gold-, Silber- und Platinsalze wirkt es reducirend ein in der Kälte sowohl als auch beim Kochen. Die Verbrennung der bei 100° getrockneten Substanz führte zu der von Schmid schon aufgefundenen Formel $C_{20}H_{22}O_5$. Da es einen verhältnissmässig indifferenten Körper darstellt, so war über die Molekulargrösse kein Aufschluss zu erzielen. Eine Kalischmelze, bei welcher das Mangostin in die etwa 15fache Menge geschmolzenen Aetzkalis unter Zusatz von wenig Wasser eingetragen wurde, löste

1) Arch. Pharm. 1891, 229, 426.

sich in Wasser vollständig auf und ergab nach dem Uebersättigen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether eine sehr geringe Menge einer dicklichen, sauer reagirenden Flüssigkeit von durchdringendem Baldriansäuregeruch. Diese Säure mit Sicherheit durch Ueberführung in das Zinksalz als Baldriansäure zu identificiren, gelang dem Verfasser nicht.

Zu einer isomeren resp. polymeren Verbindung des Mangostins, welcher Liechti den Namen Isomangostin $(C_{20}H_{22}O_5)n$ giebt, gelangt man, wenn Mangostin in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam auf dem Wasserbade erwärmt wird. Aus der filtrirten dunkelroth gefärbten Lösung lässt sich dann das Reactionsproduct mit verdünnter Salzsäure als ziegelrother amorpher Niederschlag abscheiden. In Alkohol und Aether löst sich das Isomangostin mit gelbbräunlicher Farbe, in verdünnten Aetzalkalien mit schön röthlich brauner Farbe. Die mit wenig Kali versetzte alkoholische Lösung zeigt prachtvolle grüne Fluorescenz.

Im weiteren Verlaufe der Arbeit prüfte nun Verfasser die Angabe Schmid's, dass der durch Oxydation von Gummi Gutti mit Salpetersäure erhaltene Körper ein analoges Verhalten zeige wie das Mangostin auf ihre Richtigkeit. Zu diesem Zwecke stellte Liechti zunächst die Gambogiasäure dar, von welcher Schmidt vermuthlich bei seinen Oxydationsversuchen ausgegangen zu sein scheint. Siamesisches Kuchengummi wurde hierzu in absolutem Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung mit Wasser versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde alsdann nach dem Auswaschen in verdünntem Ammoniak aufgenommen und mit Salzsäure die Gambogiasäure als bräunliches, amorphes Pulver abgeschieden. Nach dem Auswaschen aller Chlorverbindungen wurde die getrocknete Säure bei 100° geschmolzen, konnte jedoch aus keinem der bekannten Lösungsmittel krystallinisch erhalten werden. Die bei 92—96° schmelzende Säure bestand aus 71,18 % C, 7,06 % H und 21,75 % O.

Dieses so erhaltene Präparat diente Liechti zu Oxydationsversuchen. Er liess auf 1 Theil Säure 5 Theile Salpetersäure (starke Salpetersäure mit der Hälfte Wasser verdünnt) bei Wasserbadtemperatur einwirken, von Zeit zu Zeit jedoch den Kolben von der Wärmequelle entfernend und vorsichtig umschüttelnd. Nach einiger Zeit wurde das Gemisch erkalten gelassen und so lange unter erneutem Zusatz von Salpetersäure erhitzt, bis der grösste Theil der Gambogiasäure verschwunden ist. Ueberlässt man nun das Filtrat, in dem ziemlich viel Oxalsäure sich vorfindet, der Ruhe, so scheidet dasselbe einen weisslich gelben krystallinischen Körper aus. Die Hauptmenge des Oxydationsproductes gewinnt man jedoch durch Eingiessen des vorerwähnten Filtrates in die 30fache Menge Wasser. Das so in Flocken sich abscheidende Product ist in Alkohol, Aether, concentrirter Salpetersäure, Eisessig, sowie Alkalien löslich. Es reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung und enthält 54,01 % C, 5,26 % H und 40,73 % O. Hieraus ist ersichtlich, dass dieses Oxydations-

product auf keinen Fall mit dem Mangostin, wie Schmid angiebt, identisch sein kann; in welchem Verhältniss der so entstandene Körper aber zu Gambogiasäure steht, lässt Verfasser noch unentschieden.

Gentisin. v. Kostanecki[1]) gelang es durch Behandeln des Gentisins mit Jodwasserstoff dasselbe in *Gentiseïn*, ($C_{13}H_8O_5$), überzuführen. Das Gentiseïn krystallisirt in feinen, strohgelben Nädelchen mit $2H_2O$, die bei 100° das Krystallwasser unter ausgesprochener Gelbfärbung abgeben. Das Gentiseïn liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat ein Triacetylderivat, ($C_{13}H_8O_2(C_2H_3O_2)_3$), in Form von grossen, glänzenden weissen Nadeln, die leicht in Eisessig, sehr schwer in Weingeist löslich sind. Dementsprechend enthält das Gentiseïn drei OH-Gruppen; das Gentisin (das eine Methoxylgruppe enthält) ist der Methyläther der vorerwähnten Verbindung und besitzt nach Baumert die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_5$, die sich auch durch folgende Formel ausdrücken lässt: $C_{13}H_5O_2(OCH_3)(OH)_2$, in Uebereinstimmung mit den Angaben von Hlasiwitz und Habermann, nach denen das Gentisin nur ein Diacetylderivat liefert.

Zum Beweise für die früher ausgesprochene Ansicht, dass das Gentisin ein Methyläther des Gentiseïns sei, haben von Kostanecki und Schmidt[2]) versucht, sowohl das Gentisin als auch das Gentiseïn zu methyliren, um aus beiden Körpern Gentisintrimethyläther zu erhalten. Beide Substanzen lieferten dasselbe Endproduct, wodurch die Auffassung des Gentisins als Gentiseïnmonomethyläther bewiesen ist; das methylirte Product war dagegen nicht der erwartete Trimethyl-, sondern ein Dimethyläther des Gentiseïns. Der Gentiseïndimethyläther $C_{13}H_5O_2(OCH_3)_2(OH)$ krystallisirt aus Eisessig in breiten hellgelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 167° C. Mit Alkalien liefert er intensiv gelbe schwerlösliche Salze. Beim kurzen Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem essigsaurem Natron entsteht eine Monoacetylverbindung, die in blendend weissen Nadeln (Schmp. 189° C) krystallisirt. Die Verfasser weisen auf die Aehnlichkeit hin, die das Gentiseïn sowohl mit den Oxyxanthonen, als auch mit vielen in der Natur vorkommenden gelben Farbstoffen zeigt. Das Gentiseïn scheint ihnen berufen zu sein, die beiden genannten Körperklassen in Zusammenhang zu bringen. Namentlich weisen sie auf eine ganze Anzahl von Analogien zwischen dem Gentiseïn und dem Gentisin einerseits und dem Quercetin und dem Rhamnetin andererseits hin.

Quassin. Die *Darstellung und Eigenschaften* des reinen Quassins wurden von Oliveri und Denardo[3]) wie folgt besprochen. In einem gut verzinnten, 45 Liter haltenden Kupferkessel lässt man bei constanter Wärme 10 kg fein pulverisirter Quassia 6 Stunden infundiren, giesst hierauf die Flüssigkeit ab

1) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 59. 2) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 245. 3) L'Orosi 1891, 165.

und übergiesst die Droge aufs neue. Die vereinigten Flüssigkeiten dampft man auf 10 Liter ab, filtrirt, fällt dann mit genügender Menge Gerbsäure und sammelt das gebildete unreine Quassintanat auf einem Filter. Nach gründlichem Auswaschen verrührt man es mit destillirtem Wasser, behandelt hierauf mit kohlensaurem Blei und trocknet die Mischung bei nur mässiger Temperatur auf dem Wasserbade. Das trockene Blei- und Quassiatannat wird vermittelst eines, mit einem Rückflusskühler versehenen Gefässes mehrere Male mit Alkohol aufgenommen, der Alkohol von den vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten abdestillirt, worauf sich dann aus dem sich selbst überlassenen Rückstand krystallisirtes Quassin, vermischt mit harziger Masse, absetzt. Man reinigt dasselbe durch wiederholte Krystallisation aus wässerigem Alkohol und erhält auf diese Weise im günstigen Falle aus 30 kg Droge 10 g reinen, krystallisirten, bei 210 bis 211° schmelzenden Quassins. Das Abdampfen bei mässiger Temperatur lässt die Bildung eines unkrystallinischen Harzes vermeiden. Das Quassin krystallisirt in weissen, feinen, perlmutterartig glänzenden, dem monoklinen System angehörigen Nädelchen von sehr anhaltendem bitteren Geschmacke, die sich leicht in Alkohol, Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Chloroform lösen, dagegen in Aether weniger löslich sind. 100 g Wasser von 22° lösen 0,2529 g, die Lösung nimmt an der Luft eine gelbliche Färbung an, verhält sich gegen Lackmus indifferent, ist rechtsdrehend, reducirt Fehling's Lösung, färbt sich nicht mit Eisensesquichlorid und wird durch Gerbsäure gefällt. Das Quassin löst sich ferner in Alkalien und concentrirten Säuren, aber nicht in alkalischen Carbonaten. Uebrigens bewirken die Alkalien chemische Veränderung des Präparats, weshalb auch bei der Darstellung alkalische Reaction zu vermeiden ist. Im nicht reinen Zustande verändert es sich am Lichte und wandelt sich in ein gelbliches zerreibliches Pulver. Die chemische Formel Formel = $C_{16}H_{22}O_5$ oder besser $C_{32}H_{44}O_{10}$. — Das im Handel vorkommende „Quassin. puriss. cryst." besitzt nicht vollständig die oben ausgeführte krystallinische Modification, sondern ist mehr oder minder mit feinem Pulver vermischt.

Santonin. Der von der Pharm. Germ. III. vorgeschriebene *Identitätsnachweis* mittelst Schwefelsäure und Eisenchlorid gelingt, wie bekannt, nur in seltenen Fällen mit voller Zuverlässigkeit. Cl.[1]) hat folgende Art der Ausführung der Reaction als die sicherste gefunden: Man löst 0,1 g Santonin in einem trockenen Reagensglase in 1 cc Schwefelsäure, überschichtet die Lösung vorsichtig mit 1 cc Wasser und lässt mittelst eines Glasstäbchens ein Minimum Eisenchloridlösung an der Wandung des Cylinders ablaufen. In dem Moment der Berührung beider Flüssigkeiten wird stark umgeschüttelt; es entsteht bei starker Erhitzung eine anfangs rothe, bald schön violette Färbung von längerer Dauer.

1) Südd. Apoth. Ztg. durch Pharm. Centralh. 1891, 438.

Ein ganzer Tropfen Eisenchloridlösung bewirkt Ausscheidung harzartiger Massen und Missfärbung.

Zur *Bestimmung des Santoningehaltes in Wurmsamen* giebt M. H. Manseau[1]) folgende Methode an: Man mischt die fein gepulverte Droge mit gelöschtem Kalk, behandelt die Masse mit Alkohol, vereinigt nach vollständiger Erschöpfung die alkoholischen Flüssigkeiten, verjagt den Alkohol durch Destillation und neutralisirt den Rückstand mit HCl. Hierauf wird die rohe, harzartige Masse (1—2 g) in (300 cc) Alkohol vom spec. Gewicht von 0,935 gelöst, dann etwas Bleiacetat im Ueberschuss zugefügt und die gesammte Flüssigkeit eine Stunde lang auf einer Temperatur von 60—70° erhalten. Alsdann filtrirt man den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit warmem Alkohol nach, der das gebildete Bleisantonat löst, behandelt die filtrirte Lösung mit Natriumcarbonat, trennt sie von dem gebildeten Niederschlag von kohlensaurem Blei, dampft den Alkohol im Wasserbade ab und neutralisirt den Rückstand abermals durch Salzsäure und wiegt nach 24 Stunden das gebildete Rohsantonat auf einem tarirten Filter. — Zur *Bestimmung des Santonins in Pastillen etc.* verfährt Verfasser folgendermaassen: Ungefähr ein Dutzend der zu prüfenden Pastillen werden sorgfältig gepulvert, in einem ungefähr 60 g haltigen Reagenzrohre so lange nach und nach mit Chloroform erschöpft, bis ein Tropfen des zuletzt verwendeten Chloroforms mit einem Tropfen kaustischer Sodalösung und 2 bis 3 Tropfen Alkohol beim Abdampfen keinerlei Färbung giebt. Das Santonin enthaltende Chloroform wird in einer genau tarirten Platinschale über dem Wasserbade abgedampft. Allerdings sind die auf diese Weise erhaltenen Resultate nicht ganz genau. Stehen Santoninintoxikationen in Frage, so ist es nach des Verfassers Ansicht unbedingt nötig, eine qualitative Untersuchung des Urines vorzunehmen. Man verdampft denselben auf dem Wasserbade zur Sirupsdicke, behandelt ihn mit Chloroform, filtrirt dann das Chloroformgemenge auf einem vorher mit $CHCl_3$ angefeuchteten Filter, verdampft das Filtrat bei gelinder Wärme und giebt dem Rückstand 4 bis 5 Tropfen Sodalauge und etwas 90grädigen Alkohol zu. Beim Abdampfen bildet sich, wenn der Santoningehalt ein schwacher, ziegelrote Färbung, bei starkem Gehalte eine blutrothe.

Ueber die *Production des Santonins;* von Jungfleisch[2]). Der starke Rückgang des Santoninpreises findet seine Erklärung darin, dass in Turkestan in der Nähe von Tschemkend eine Santoninfabrik gegründet ist, welcher in günstigem Jahre ca. 1 Million Kilogramm Flores Cinae zur Verfügung stehen. Die *Santonindarstellung* geschieht hier nach folgender Methode: Die Flores Cinae werden zunächst mit Kalkmilch behandelt, wodurch das in Wasser lösliche santoninsaure Calcium gebildet wird.

1) Répert. de Pharm. 1891, I. u. II.
2) Journ. de Pharm. et de Chimie 1891, T. 24, 251.

Durch Behandlung dieses Salzes mit einem Kohlensäurestrom und mit Soda wird durch Umsetzung kohlensaures Calcium und santoninsaures Natrium gebildet, welches letztere mit Schwefelsäure zerlegt wird. Aus dieser Flüssigkeit wird das Rohsantonin durch Auskrystallisiren bei niedriger Temperatur erhalten. Die Soda, welche zu dieser Fabrikation gebraucht wird, ist nicht importirt, sondern wird von den Kirghisen durch Einäscherung von Steppenpflanzen, welche ca. 30% an Salzen enthalten sollen, gewonnen. Die jährliche Santoninproduction beträgt ca. 32000 Kilogramm, eine Menge, welche den Verbrauch der ganzen Welt übersteigt und die Darstellung des Santonins in Europa brachlegen wird.

Santoninoxim. Im Journal de Médecine[1]) wird neuerdings wieder das Santoninoxim $C_{15}H_{18}O_2N.OH$ als ein Wurmmittel gerühmt, von welchem eine zwei- bis dreimal grössere Dosis als von Santonin ohne Schaden vertragen werden kann. Das Santoninoxim wird bekanntlich durch Erhitzen von 5 Th. Santonin mit 4 Th. Hydroxylamin und 3 bis 4 Th. Calciumcarbonat bei Gegenwart von Alkohol dargestellt und bildet zarte weisse Nadeln vom Schmelzpuncte 216—217°. Es ist linksdrehend, in kaltem Wasser unlöslich, theilweise löslich in Alkohol, Essigsäure und fetten Oelen.

XI. Farbstoffe.

Chlorophyll. Behufs *Darstellung* von Chlorophyll presst man mit etwas Wasser zerquetschtes Gras aus, erhitzt den Presssaft zum Sieden, presst das sich abscheidende grüne Gerinnsel ab und laugt den Pressrückstand mit Alkohol aus. Die von dem Ungelösten abfiltrirte alkoholische Lösung, welche das Chlorophyll enthält, wird verdampft und der Rückstand mit heissem Wasser angerührt. Die sich hierbei nicht lösende flockige, grüne Masse wird in Salzsäure gelöst und schliesslich aus dieser Lösung mit Wasser gefällt[2]).

Ein *Falsifikat des Chlorophyll-Farbstoffes* ist ein Gemisch von Anilinblau mit Xanthophyll; dasselbe lässt sich nach A. Gawalowski[3]) am besten mit Ammoniak, Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure nachweisen. Mit Ammoniak wird das Falsifikat röthlich gelb, das echte Chlorophyll schmutzig grün; mit Schwefelsäure blaugrün, das echte Chlorophyll zeisiggelb; mit Salzsäure smaragdgrün mit bläulichem Stich, das echte Chlorophyll schmutzig gelbgrün. Kalte Salpetersäure giebt mit ersterem eine lasurblaue, mit letzterem eine schmutzig grüne Färbung. Versetzt man das imitirte Chlorophyll mit kochender Salpetersäure, so färbt es sich gelb, mit grünlichem Stich; die Reaction verläuft auch in Gegenwart von Alkohol ruhig. Bei echtem Chlorophyll ent-

1) durch Pharm. Ztg. 1891, 443. 2) durch Zeitschr. des allgem. österr. Ap. Ver. 1891, 408. 3) ebenda.

steht eine weisse Färbung mit gelblichem Stich und verläuft die Reaction in Gegenwart von Alkohol sehr stürmisch.

Die *Beimischung eines Anilinfarbstoffes (Malachitgrün) zum Chlorophyllfarbstoff* wird nach Zacher[1]) erkannt, wenn man eine Probe in Aether löst und verkorkt einige Zeit der Ruhe überlässt. Die Anilinfarbe sammelt sich am Boden des Gefässes; man setzt nun die gleiche Menge Wasser hinzu, schüttelt um und lässt wieder stehen. Das Wasser bleibt farblos, wenn das Chlorophyll rein war, wird aber bei Anwesenheit anderer Farbstoffe grün gefärbt.

Cochenillecarmin. Die erste eingehende Untersuchung dieser Farbsubstanz ist auf Liebermann zurückzuführen, welcher zeigte, dass die Konstitution desselben derjenigen des Türkischroth-Farblackes in gewisser Hinsicht an die Seite zu stellen ist. Kopp hatte früher nachgewiesen, dass das molekulare Mengenverhältniss zwischen Thonerde und Kalk in dem Türkischroth-Farblack sich durch die Formel $Al_2O_3:2CaO$ ausdrücken lasse. Liebermann hatte für den Cochenillecarmin das nämliche Verhältniss aufgefunden, aber seine Untersuchung hatte sich nur auf eine Carminsorte erstreckt. Lafar[2]) veröffentlicht nunmehr die Analyse eines als „Carminnakarat" bezeichneten Carmins, dessen Aschengehalt genau der nämliche ist, wie ihn Liebermann gefunden hatte. Auch die quantitative Zusammensetzung der Asche ist in den wesentlichen Puncten die nämliche; insbesondere stimmt der Gehalt an Thonerde und Calciumoxyd auffallend mit den Liebermann'schen Ermittelungen, nämlich

	Liebermann	Lafar
Al_2O_3	43,09	40,48
CaO	46,28	45,05

Und das Molekularverhältniss zwischen Al_2O_3 und CaO berechnet sich nach Liebermann zu 1:2,044, nach Lafar 1:1,972, also rund zu 1:2. Daraus wird der Schluss gezogen, dass Aluminiumoxyd und Calciumoxyd im Carmin nicht etwa blos mechanisch vorhanden sind, sondern dass, ebenso wie beim Türkischroth-Farblack, beide Oxyde in festgefügter chemischer Bindung zugegen und für das zu Standekommen der Farbe wesentlich sind.

Ueber *Fälschungen von Cochenillecarmin* berichtet Ed. Donath[3]). Eine „Carmin ordinär" bezeichnete Handelssorte war in Ammoniak nicht löslich, und ein wässeriger Auszug zeigte die charakteristische Fluorescenz verdünnter Eosinlösungen. Die Probe gab einen Veraschungsrückstand von 88,5 %. Die weitere Untersuchung ergab, dass das Fabrikat aus den Eosinlacken von Bleioxyd und Thonerde, gemischt mit Bleisulfat, zusammen gemischt war. — Eine andere als „Carmin antik" bezeichnete Waare stellte ein äusserlich vom echten Carmin kaum zu unterscheidendes, brillant aussehendes Präparat dar. In Ammoniak

1) durch Pharm. Post 1891, 263. 2) Journ. f. prakt. Chem. 43, 131, durch Pharm. Ztg. 1891, 562. Chem. Ztg. 1891, 522.

war es zum grössten Theile löslich und gab einen Veraschungsrückstand von 74,56 %, welcher hauptsächlich aus Baryumcarbonat neben etwas Baryumsulfat bestand. Die Untersuchung charakterisirte das Präparat als einen Barytlack des rohen Korallins. Es konnte durch Fällung einer Chlorbaryumlösung mit einer wässerigen Lösung käuflichen rohen Korallins, Abfiltriren und langsames Trocknen des Niederschlages vollkommen gleich erhalten werden.

XII. Fermente und Eiweissstoffe.

(Ueber verschiedene, hierunter nicht aufgeführte Fermente ist bereits im Abschnitt „Pharmakognosie" berichtet worden.)

Halogenwasserstoffsaure Peptonsalze und Peptondoppelsalze. Nach Carl Paal[1]) (D. R. P. No. 54587 und No. 54747) werden halogenwasserstoffsaure Peptonsalze hergestellt durch Behandlung der Handelspeptone oder Proteïnkörper mit Halogenwasserstoffsäure, nachheriger Aufnahme der Producte in Alkohol und Eindampfen dieser Lösungen im Vacuum. Diese Peptonsalze sind dadurch besonders ausgezeichnet, dass sie mit gewissen Metallchloriden, z. B. Eisen- und Quecksilberchlorid, Doppelsalze liefern, wovon einige, z. B. die Verbindungen der chlorwasserstoffsauren Peptonsalze, mit Eisen- oder Quecksilberchlorid therapeutisch verwerthbar sind. Das Quecksilberdoppelsalz wird dargestellt, indem man 3 Theile chlorwasserstoffsaures Pepton und 1 Theil Sublimat in wenig Wasser in der Wärme löst, filtrirt, die Lösung concentrirt, mit Alkohol mischt und im Vacuum bis 100° erhitzt, bis das Salz in eine voluminöse Masse umgewandelt ist.

Eisenalbuminat und dessen Präparate; von E. Dieterich[2]).

Eisenalbuminat und die Handels-Eisenpeptonate; von Ad. Tscheppe[3]); E. Dieterich[3]).

Eisenalbuminat. E. Bosetti[4]) bespricht den Einfluss der Veränderungen, welche das Deutsche Arzneibuch an der ursprünglichen Dieterich'schen Vorschrift zur Herstellung des *Liquor Ferri albuminati* vorgenommen hat — Erhöhung der Eiweissmenge und Herabsetzung der zum Auflösen des feuchten Ferrialbuminats bestimmten Natronlauge von 5 auf 3 Th. — auf die Haltbarkeit des Präparates. Eine Reihe von vergleichenden Untersuchungen ergab nun, dass die Erhöhung der Eiweissmenge nach der gedachten Richtung hin keinen störenden Einfluss ausübt, dass jedoch die Verminderung der Natronlauge die Haltbarkeit des Präparates wesentlich herunterdrückt, demnach nicht als Verbesserung der Vorschrift zu betrachten ist. Einen Liquor, welcher eine längere Haltbarkeit besitzt und doch den Ansprüchen des Arzneibuches auf geringere Alkalität genügt, erhält man, wenn man zunächst die Lösung des ausgewaschenen, gefällten Ferrialbuminates mit

---

1) Pharm. Ztg. 1891, 6. 2) Pharm. Rundsch. New-York 1891, 89.
3) Pharm. Rundsch. New-York 1891, 90 u. 137. 4) Pharm. Ztg. 1891, 29.

der von Dieterich angegebenen Alkalimenge bewerkstelligt, dann aber die Lösung 1—2 Tage der Dialyse aussetzt; dauernd haltbar und den weitesten Ansprüchen in dieser Beziehung genügend, ist jedoch nur ein Liquor, welcher in derselben Weise aus trockenem Ferrialbuminat (Ferrum albuminatum solubile, Helfenb. Annalen 1888, S. 151) bereitet worden ist, ein Darstellungsverfahren, welches auch die Helfenberger Fabrik im Grossen anwendet.

Bezüglich der *Behandlung und Aufbewahrung* des Liquor Ferri albuminati Ph. Germ. III. giebt J. Luer[1]) folgende Winke: 1. Auf die Reinigung der Gefässe ist die grösste Sorgfalt zu verwenden, indem selbst die geringsten Spuren von Salz- oder Schwefelsäure und den meisten übrigen Säuren ein schnelles Verderben zur Folge haben. — 2. Das Füllen der Gefässe muss vor Allem in von Salzsäuredämpfen freien Räumen geschehen, und müssen die Gefässe soweit als möglich gefüllt, der Verschluss mit Paraffinüberzug versehen werden. Die Gefässe sind möglichst klein zu wählen, da so ein allzuoftes Umfüllen vermieden wird. Die Aufbewahrung erfolgt am besten bei 8—10° und ist zu grosse Kälte wie Wärme zu vermeiden. Schutz vor Licht verhindert ein schnelles Dunkeln, daher dunkle Gläser oder ein vor Licht geschützter Platz zur Aufbewahrung am geeignetsten sind.

B. Klisch[2]) giebt zur *Darstellung des Liquor Ferri albuminati* nach dem Deutschen Arzneibuch einige praktische Winke. Die Lösung des Eiweisses kann durch vorheriges Erwärmen des Wassers bis auf 50° C. beschleunigt werden; dabei empfiehlt es sich, das Eiweiss nicht als Pulver, sondern in der grobkörnigen Form, wie man es käuflich erhält, zu verwenden, da ersteres sich mit Wasser leicht zu einer schwerer löslichen Masse zusammenballt. Anstatt des Kolirens kann man auch zweckmässig ein Filtriren der Eiweisslösung durch ein gutes Oelfiltrirpapier vornehmen. Zur Fällung des Eisenalbuminatniederschlages genügen ungefähr 3 g Liq. Natr. caust. für die in der Pharmakopöe gewählten Mengenverhältnisse. Das Auswaschen des Niederschlages ist bei Anwendung eines genügend geräumigen Gefässes schon nach dreimaliger Erneuerung des Waschwassers bis zur gänzlichen Entfernung des Chlors erreicht; man sollte das Auswaschen aus dem Grunde stets soweit fortsetzen, als es fraglich ist, ob nicht ein geringer Chlorgehalt auf die geringere Haltbarkeit des Präparates einen Einfluss hat.

G. Meyer[3]) empfiehlt, um schnell und in jedem Falle ein vorschriftsmässiges Präparat zu erhalten, der Mischung von Eiweisslösung mit Eisenoxychloridlösung von vornherein eine bestimmte Menge von verdünnter Natronlauge (und zwar 5 g derselben mit 95 g Wasser auf die Mengenverhältnisse des Arzneibuches) hinzuzusetzen; auch hätte das letztere den ersten Zusatz der Natronlauge als nothwendig anführen müssen.

---

1) Ph. Ztg. 1891, 36, 113. 2) Ph. Ztg. 1891, 36, 153.
3) Ph. Ztg. 1891, 36, 277.

Brenstein[1]) erklärt die vom Arzneibuch gegebene Vorschrift für eine in jeglicher Beziehung vorzügliche und empfiehlt, sich streng an dieselbe zu halten. Vor allem darf vom Anfang bis zu Ende nur destillirtes Wasser verwendet werden. Nur nöthigenfalls soll man eine Neutralisation der Eisenalbuminatmischung vornehmen, nämlich nur dann, wenn aus den gemischten Lösungen von Eiweiss und Liquor Ferri oxychlorati keine stark trübe Mischung und alsbaldige Abscheidung des braunrothen Niederschlages erfolgt; die Nothwendigkeit der Neutralisation richtet sich ganz nach der Beschaffenheit der angewandten Eisenoxychloride bezw. nach der etwa stattfindenden Bildung von zuviel Salzsäure, welche alsdann eine Fällung des Eisenalbuminats verhindert. Bei Anwendung eines genau nach Angabe der Pharmakopöe angefertigten Liquor ferri oxychlorati, wobei insbesondere die vorgeschriebene Gewichtsmenge Salzsäure zum Auflösen des Eisenhydroxydes genau innegehalten werden muss, wird stets beim Vermischen mit der Eiweisslösung ein Präparat erhalten werden, welches, obgleich noch ganz gering sauer reagirend, doch sofort ohne weiteren Zusatz von Natronlauge das entstandene Eisenalbuminat schnell und sicher absetzen lässt, was bei Anwendung eines fertig bezogenen Liquor ferri dialysati, offenbar in Folge eines etwas höheren Eisenchloridgehaltes, nicht immer der Fall ist.

Rohdich[2]) tritt den Ausführungen Brenstein's in jeder Hinsicht bei.

Zur *Prüfung von Eisenalbuminat* auf Eisengehalt giebt E. Bosetti[3]) folgende Methode an: 0,5 Eisenalbuminat reibt man mit einem Theile einer Mischung aus 0,2 Natronlauge und 20,0 Wasser an, spült mit dem Reste die Flüssigkeit in ein Becherglas, versetzt nach vollendeter Lösung mit 5,0 Salzsäure und erhitzt im Wasserbade, bis das anfangs ausgeschiedene rothbraune Eisenalbuminat völlig zersetzt ist. Das geronnene Eiweiss filtrirt man ab, wäscht aus und verdampft das Filtrat nach Zusatz von wenig Kaliumchlorat im Wasserbade zur Trockne. Man nimmt dann mit Wasser und etwas Salzsäure wieder auf, verdünnt auf 100 cc und lässt nach Zusatz von 3,0 Jodkalium bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme im geschlossenen Gefässe eine halbe Stunde lang stehen. Nach dem Erkalten titrirt man mit $^{1}/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung.

Zur *Ermittelung des Eisengehaltes von Liquor Ferri albuminati* werden nach J. Lüttke[4]) 20 g des Präparates mit 20 cc Wasser verdünnt und mit 20 cc Salzsäure versetzt. Das Gemisch wird in einem Kolben (von 100 cc Inhalt) zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten auf 100 cc aufgefüllt. Von dem Filtrate dieser Flüssigkeit werden 20 cc mit 0,5 g Jodkalium in einem verschlossenen Gefässe bei etwa 40° $^{1}/_{2}$ Stunde stehen gelassen

1) Ph. Ztg. 1891, 36, 321. 2) Ph. Ztg. 1891, 337. 3) Helfenb. Annal. 1890, 36. 4) Pharm. Centralh. 1891, 161.

und schliesslich das ausgeschiedene Jod durch $^1/_{10}$-N-Natriumthiosulfatlösung gemessen; es müssen hierzu 3 cc der Lösung gebraucht werden.

Den *Eisengehalt in Solutio Ferri albuminati Pharm. Nederl.* lässt dieselbe in der Weise bestimmen, dass man 10 g der Lösung eintrocknet, den Rückstand glüht, die Asche in 25 cc Salzsäure löst, mit Kaliumchlorat oxydirt und nach Zusatz von Kaliumjodid mit volumetrischer Thiosulfatlösung titrirt. Der Gehalt muss 0,25 % Fe_2O_3 betragen. — L. van Itallie[1]) hält folgende Prüfungsmethode für besser: 10 g Solutio Ferri albuminat. werden mit der gleichen Menge Wasser gemischt und in dem kochenden Wasserbad erhitzt. Dann fügt man 10 cc concentrirter Salzsäure zu, erwärmt noch einige Minuten und filtrirt. Das ausgeschiedene Eiweiss wird auf dem Filter so lange ausgewaschen, bis ein Tropfen des Filtrats mit Sulfocyankalium fast nicht mehr roth wird. Das Filtrat wird alsdann erhitzt und einige Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Kaliumpermanganatlösung zugefügt. Jetzt kocht man mit einigen Tropfen Alkohol und titrirt nach Zusatz von Kaliumjodid mit Thiosulfatlösung. Fügt man keine Permanganatlösung zu, dann entsteht nach der Mischung mit Kaliumjodid ein rothbrauner Niederschlag, welcher von Spuren Eiweiss, welche in Lösung geblieben sind, herrührt.

Eine *resorbirbare Eisenalbuminverbindung* stellte P. Marfori[2]) in der Weise dar, dass Eiweiss mit destill. Wasser und Kalilauge geschüttelt wird und die entstandene gallertartige gelbliche Masse in heissem Wasser gelöst und durch verdünnte Essigsäure gefällt wird. Der Niederschlag wird in Ammoniak gelöst, mit einer frisch bereiteten mittelst Ammoniak neutralisirten Lösung von weinsaurem Eisen versetzt, die Lösung einige Zeit zum Sieden erhitzt und mit Essigsäure gefällt. Man erhält so ein lockeres strohgelbes Pulver, welches in verdünnten Alkalien unverändert löslich ist und durch Säuren gefällt wird, sich aber im Ueberschuss derselben wieder löst. Mit Schwefelammonium erfolgt erst nach einiger Zeit eine Fällung mit Schwefeleisen. Mit Ferrocyankalium entsteht ein weisser Niederschlag, welcher allmälig eine blaue Farbe annimmt, während Ferricyankalium keinen Niederschlag giebt. Mit Alkalien verändert sich die Verbindung nicht, mit Säure erst nach einiger Zeit; das Präparat verhält sich also gegen Eisenreagentien wie das Bunge'sche Hämatogen. Die Präparate verschiedener Darstellungen enthalten genau die gleiche Menge Eisen, 0,702 %, es liegt also eine eigenartige einheitliche Eisenalbuminatverbindung vor. Thierversuche zeigten, dass das organische Eisen resorbirt wird, während die gewöhnlichen Salze dieses Metalls den Magen und Darmkanal nicht verlassen und mit den Fäces entleert werden. Die beschriebene Verbindung ist das erste Beispiel der künstlichen Darstellung einer organischen

1) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 366.
2) Deutsch. Chem. Ztg. 1891, 370.

Eisenverbindung, welche ganz ähnlich der in den Organismen vorkommenden ist.

Eisenpeptonat. Zur Bestimmung des Eisengehaltes löst man nach E. Bosetti[1]) 0,5 Eisenpeptonat in 20,0 heissem Wasser, erhitzt mit 10,0 verdünnter Schwefelsäure, bis die durch den Zusatz der letzteren entstandenen Ausscheidungen wieder gelöst sind, verdünnt mit 200,0 heissem Wasser, versetzt mit Ammoniak im Ueberschuss und erhitzt so lange im Wasserbade, bis der Niederschlag sich völlig ausgeschieden hat und die Flüssigkeit farblos erscheint. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn mit heissem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr mit Baryumnitrat reagirt, und führt ihn dann durch Auftropfen heisser verdünnter Schwefelsäure in Lösung über. Die Lösung verdünnt man mit Wasser auf 100 cc, fügt 3,0 Jodkalium hinzu und verfährt wie beim Eisenalbuminat.

Liquor Ferro-Mangani peptonati; von E. Dieterich[2]). 10,0 Acidi citrici löst man in 50,0 Aquae destillatae und neutralisirt mit q. s. (ca. 20,0) Liquoris Ammonii caustici. Andererseits bringt man: 24,0 Ferri peptonati „Marke Helfenberg" mit 150,0 Aquae destillatae durch vorsichtiges Kochen zum Lösen, setzt zur heissen Lösung die Ammoniumcitratlösung und fügt dann eine Auflösung von 3,7 Mangani chlorati cryst. pur. in 10,0 Aquae destillatae und weiter folgende Mischung hinzu: 500,0 Aquae destillatae, 100,0 Cognac, 1,5 Tincturae aromaticae, 0,75 Tincturae Cinnamomi Ceylan., 0,75 Tincturae Vanillae, gtt. 2 Aetheris acetici. Schliesslich bringt man mit destillirtem Wasser auf ein Gewicht von 1000,0. Bei diesem Verfahren müssen die vorgeschriebenen Concentrationen genau eingehalten werden. Löst man z. B. das Eisenpeptonat in einer grösseren Menge Wasser, so erhält man auf Zusatz der Lösungen sowohl des Ammoniumcitrats, als auch des Manganchlorürs Fällungen, welche erst durch längeres Erhitzen wieder in Lösung übergeführt werden können. Der so gewonnene Liquor ist von dunkelrother Farbe, im auffallenden Licht etwas trübe, im durchfallenden klar. Sein Geschmack ist angenehm, er enthält 0,6 % Fe und 0,1 % Mn.

Eisenpeptonat und Eisenmanganpeptonat. W. Grüning[3]) hat an dem nach E. Dieterich's Vorschrift dargestellten *Liquor ferri peptonati* auszusetzen, dass das Präparat stark eisenartig schmeckt und beim Gebrauch die Zähne angreift. Grüning empfiehlt deshalb die Anwendung eines alkalischen Präparates, dem die erwähnten unangenehmen Eigenschaften nicht zukommen; es wird nach folgender Vorschrift dargestellt: 50 g trockenes Hühnereiweiss werden in 3 L. Wasser gelöst und nach Zusatz von 120 g verdünnter Salzsäure (8,3 % Ph. Rossic.) und 2 g Pepsin. german. bei 40° C. so lange digerirt, bis in einer Probe beim genauen Neutralisiren kein oder doch nur sehr geringer Niederschlag auf-

1) Helfenb. Annal. 1890, 37. 2) Helfenb. Annal. 1890.
3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1891, 30, 289.

tritt. Die Flüssigkeit wird dann, nach dem genauen Neutralisiren mit Natronlauge, filtrirt, mit 120 g Liqu. ferri oxychlorati (Germ. III) versetzt, mit Natronlauge wiederum genau neutralisirt, und der entstandene Niederschlag gesammelt und chlorfrei gewaschen. Er wird hierauf in etwa 1/2 L. Wasser vertheilt, mit 4 g Natronlauge (15 % NaOH) und 50 g Traubenzucker, der vorher in der nöthigen Menge Wasser gelöst ist, versetzt und so viel Wasser hinzugefügt, dass das Gesammtgewicht 720 g beträgt; dieser Flüssigkeit mischt man 100 g Aqua Cinnamomi spirituosa und 180 g Weingeist (90 %ig.) hinzu. Das so hergestellte Präparat reagirt sehr schwach alkalisch; ein neutrales erhält man nach vorstehender Vorschrift, wenn man den Eisenpeptonatniederschlag in 10 g Natronlauge (15 %ig.) löst und mit 8 g Citronensäure neutralisirt; im Uebrigen verfährt man nach dem oben besprochenen Verfahren. Der Zusatz von Traubenzucker wird bedingt durch die Unlöslichkeit des Eisenpeptonats in Natronlauge, das sich, sobald es in Lösung gegangen ist, alsbald wieder ausscheidet. Traubenzucker, Glycerin oder Rohrzucker verhindern diese Ausscheidung, Verfasser giebt dem Traubenzucker den Vorzug, weil man von Glycerin eine grössere Menge zufügen muss, und Rohrzucker das Präparat zu süss macht. — Der *Liquor ferri Mangani-peptonati* wird von Keysser und von Gude in den Handel gebracht; E. Dieterich hat auch zu diesem Präparat eine Vorschrift aufgestellt, die sich von den Handelspräparaten dadurch unterscheidet, dass sie das Mangan nicht als Peptonat, sondern als Chlorid enthält. Nach Grüning erhält man ein dem Keysser'schen gleiches Product nach folgender Vorschrift: 50 g trockenes Hühnereiweiss werden in 3 L. Wasser gelöst und nach Zusatz von 120 g verdünnter Salzsäure und 2 g Pepsin. german. bei 40° C. so lange digerirt, bis nach genauer Neutralisation keine oder nur eine sehr geringe Fällung auftritt. Man neutralisirt nun die Lösung genau durch Natronlauge, filtrirt und fügt 120 g Liquor ferri oxychlorati (Germ. III) hinzu, neutralisirt abermals genau mit Natronlauge, sammelt das ausgeschiedene Eisenpeptonat, wäscht es chlorfrei, vertheilt es in etwa 1/2 L. Wasser und setzt nach einander hinzu: 10 g Natronlauge (15 %ig.); nach erfolgter Lösung 180 g Weingeist (90 %ig.), 2 g Kaliumpermanganat (in der 30fachen Menge Wasser gelöst), 1,8 g Citronensäure (zuvor in Wasser gelöst), 15 g Traubenzucker in Wasser gelöst. Alsdann bringt man das Gesammtgewicht der Flüssigkeit auf 900 g und fügt noch zu Aqua Cinnamomi spirituosa. Dieses Präparat reagirt neutral und unterscheidet sich in seinem chemischen Verhalten nicht von dem Keysser'schen Präparat, nur giebt es mit gleichen Theilen verdünnter Salzsäure nach dem Erwärmen eine klare Lösung, weil es kein unvollständig peptonisirtes Eiweiss enthält. In Verbindung mit Pepton zeigt das Mangan Agentien gegenüber ein eigenthümliches Verhalten. Behandelt man Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Peptonlösung mit Weingeist, so entsteht, ohne Zwischenbildung von Manganat, sofort ein

brauner Niederschlag, der sich ebenso schnell wieder löst. Es ist dies eine Manganoxydverbindung. Im Destillate lässt sich Aldehyd nachweisen. Durch Weingeist, Glykose und Aldehyd wird das Manganipeptonat nicht reducirt, und es ist vielleicht die beständigste Manganverbindung. Versetzt man das Manganpeptonat in alkalischer Lösung mit überschüssiger Salzsäure, so löst sich der anfangs entstandene Niederschlag wieder, indem die braune Farbe bald in farblos unter Bildung der Manganopeptonatverbindung, übergeht. Dass hier ein Peptonat und kein Chlorid vorliegt, geht daraus hervor, dass man die Flüssigkeit durch Natronlauge ohne Fällung wieder alkalisch machen kann, Schwefelammon giebt alsdann keine Reaction.

E. Dieterich[1]) bemerkt zu den Mittheilungen Grüning's, dass nach dessen Vorschrift ein unmögliches Präparat, nämlich ein alkalisches Peptonat, erzielt wird; Eisenpeptonat sei nur in saurer Lösung beständig, Alkali — hierin unterscheidet es sich vom Albuminat — fälle dasselbe aus. Wenn Grüning trotzdem sein Eisenpeptonat durch Alkali löst, so ist daran, vorausgesetzt, dass das Eiweiss wirklich völlig peptonisirt war, der Zusatz von Traubenzucker Schuld; es entsteht dann Eisen-Glykosaccharat und der Gr.'sche Liquor ist eine Lösung des letzteren neben freiem Pepton. Der Gr.'sche sogenannte Liquor ferro-mangani peptonati enthält ausser obigen Bestandtheilen Mangansaccharat und die durch die Einwirkung des Kaliumpermanganats auf die organischen Substanzen entstehenden Oxydationsproducte, die verschieden sein werden, je nach der Reihenfolge, in der man die Bestandtheile hinzufügt. Im vorliegenden Falle werden dieselben in Aldehyd bestehen, eine Beimischung, die als gänzlich unzulässig erklärt werden muss. Dieterich empfiehlt zur Darstellung eines alkalischen Eisenmangansaccharatliquors die Verwendung des von ihm zuerst aufgefundenen Mangansaccharats (Helfenb. Annal. 1890, S. 45) und die Einhaltung der von ihm gegebenen Vorschriften. Die Thatsache, dass man durch Natriumcitrat die saure Reaction eines Eisenpeptonatliquors aufheben kann, ist nicht neu und gilt auch noch für andere Eisenpräparate. Im Uebrigen verweist Dieterich auf seine Mittheilungen in Helfenb. Annalen 1890, S. 39.

P. van Aspern[2]) macht darauf aufmerksam, dass nach den bis jetzt veröffentlichten Vorschriften zur Bereitung von Pepton bezw. Eisenpeptonat kein solches erzielt werde, weil weder normaler Magensaft noch irgendeines der bekannten Pepsine Eiweiss vollkommen in Pepton überführe. Eiweisslösung mit Witte's Pepsin und Salzsäure versetzt, enthielt nach einer Digestion von 8 Stunden bei 42° C. noch unverändertes Eiweiss, nicht aber mehr nach 12 Stunden. Nach vorsichtigem Versetzen mit 6 % Natronhydrat wurde die Flüssigkeit durch Hemialbumose getrübt, eine Trübung, die auch durch Zusatz von $^1/_{20}$ Volumen Essigsäure

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 371. 2) durch Apoth.-Ztg. 1891, 475.

säure wenig oder gar nicht verändert wurde. Durch Ammoniumsulfat in Substanz wurde nach einigem Schütteln reichlich Hemialbumose ausgeschieden. Das Filtrat aber enthielt noch immer mehr Hemialbumose als Pepton. — In Eisenpeptonaten liess sich nach Abscheidung des Eisens durch NH_3 mittels NaCl in Substanz (nicht durch Lösung) Hemialbumose nachweisen. Wenn Aspern nun auch zu der Ansicht kommt, dass wir vorläufig keine reinen Eisenpeptonate haben, so hält er dennoch diesen Umstand nicht für belangreich, da er sich der Ansicht Bunge's anschliesst, dass alle löslichen Eisenalbuminate im Magen in Chlorür und Chlorid umgewandelt werden.

J. de Groot [1]) weist darauf hin, dass 100 Th. der *Solutio peptonatis ferrici dialysata Verweij* ebenso viel Pepton enthalten, wie 28,79 des von ihm hergestellten Präparates. Man müsse daher 28,79 Groot'sches Eisenpeptonat mit 6,43 Ferr. oxyd. dialys. und 10,0 Spir. Cinnamomi mischen und mit Wasser auf 100,0 verdünnen, um eine Flüssigkeit zu erhalten, welche in quantitativer Zusammensetzung und in seinem Verhalten gegen Reagentien derjenigen der Solutio peptonatis ferrici dialysata von Verweij völlig gleichkomme.

Das Verfahren der *Gewinnung von Pepsin* nach J. L. Webber [2]) (Amer. Patent) besteht darin, dass man Thiermagen mit angesäuertem Wasser macerirt, die erhaltene Lösung durch Zufügen von schwefliger Säure klärt, die klare Flüssigkeit von dem Niederschlage abzieht und nun das Pepsin von dem Pepton trennt, indem man bei höherer Temperatur mit Natriumsulfat sättigt, wobei das Pepsin abgeschieden wird, während das Pepton gelöst bleibt. Der Niederschlag wird in schwacher Salzsäure gelöst, das Natriumsulfat aus der Lösung durch Dialyse entfernt, die rückständige Flüssigkeit concentrirt und eingetrocknet. Aus der Flüssigkeit, aus welcher das Pepsin abgeschieden ist, wird das Natriumsulfat unter Trennung desselben von dem Pepton wieder gewonnen, indem man es durch Abkühlen auskrystallisirt.

Ueber ein neuerdings von der chemischen Fabrik J. D. Riedel Berlin in den Handel gebrachtes *Pepsin,* welches den Anforderungen der Ph. G. III entspricht und völlig frei von Kohlehydraten ist, berichtete H. Thoms [3]). Als Verdünnungsmittel des reinen Pepsins ist *Mannit* in Anwendung gekommen. Dieses Mannitpepsin zeichnet sich besonders durch seine gute und leichte Löslichkeit nicht nur in wässerigen, sondern auch in alkoholischen Flüssigkeiten (Wein) aus.

Pepsinprüfung. In einer in No. 10 Vol. VIII der „Notes on New Remedies" veröffentlichten Kritik der Pepsinprüfungsmethoden bezeichnet F. Witte [4]) die Vorschrift des Deutschen Arzneibuches als die zweifellos sicherste und genaueste Methode

1) Pharm. Weekblad 1891, No. 16 durch Pharm. Ztg. 1891, 523.
2) durch Pharm. Centralh. 1891, 331. 3) Pharm. Ztg. 1891, 609.
4) durch Pharm. Ztg. 1891, 246.

zur Prüfung des Pepsins. Möge auch die Verdauungskraft 1:100 klein erscheinen, so sei sie doch in der That gross zu nennen im Hinblick auf die vorgeschriebene kurze Dauer der Beobachtungszeit. Die Wahl des Siebes M/10 (No. 4) zur Granulirung des Eiweisses entspreche annähernd der in Amerika und England gewählten Maschenweite von 30 Maschen auf 1 Zoll. Obschon die Anforderungen, welchen die deutsche Prüfungsvorschrift entspricht, auf deutsches Pepsin bezogen sind, so seien dieselben doch auch für andere Pepsine, insonderheit das amerikanische, anwendbar. Eine an Genauigkeit mit der des Deutschen Arzneibuches wetteifernde Prüfungsvorschrift sei die von Lehn & Fink. Danach wird 0,1 Pepsin in 20 cc Wasser unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure gelöst; 1 cc davon wird der vorher bereiteten Prüfungsflüssigkeit zugesetzt, bestehend aus 10,0 Eiweiss, 150,0 Wasser von 130° F. und 18 Tropfen Salzsäure. Das Verhältniss des Pepsins zum Eiweiss ist 1:2000 und die vollständige Lösung des letzteren muss innerhalb 2³/₄ Stunden beendet sein. Die völlige Lösung des Eiweisses ist auf jeden Fall wünschenswerth, weil die Basirung des Befundes auf einen procentualiter zu bemessenden Rückstand zu Missdeutungen und Vorurtheilen Anlass geben kann. Auf Grund zahlreicher Versuche sagt Witte, dass ein Pepsin 1:2000 erwiesenermaassen 9 bis 10 Mal so stark sei als ein Pepsin 1:1000, und dass ersteres sonach einen 9 Mal höheren Handelswerth besitzen müsse als letzteres, wenn nicht andere Umstände, wie Aussehen, Geruch, Geschmack und Löslichkeit seinen Werth beeinflussen. — Aus dem Mitgetheilten resultiren die beiden Schlusssätze: 1. Der comparative Werth zweier Pepsine geht aus dem Verhältniss derjenigen Mengen hervor, welche von beiden zur Hervorbringung der gleichen Wirkung unter gleichen Bedingungen erforderlich sind. (Wenn also beispielsweise 1 Th. Pepsin A und 9 Th. Pepsin B zur Lösung von je 2000 Th. Eiweiss nöthig sind, so besitzt Pepsin A die 9 Mal grössere Stärke und den entsprechenden Werth als Pepsin B.) 2. Werthvergleichungen von Pepsinen, welche sich allein auf die Mengenverhältnisse des zurückbleibenden Eiweisses gründen, sind, selbst wenn unter gleichen Bedingungen ausgeführt, absolut unkorrekt und trügerisch.

Ueber *chemische Eigenschaften der Enzyme;* von Ed. Schaer [1]).

Haemol und Haemogallol nennt R. Kobert [2]) zwei neue durch Einwirkung von Zinkstaub bezw. Pyrogallol auf Blutfarbstoff erhaltene Eisenpräparate. Dieselben wurden bereits bei Chlorose zur practischen Anwendung gebracht, wobei sie sich bestens bewährten und keinerlei unangenehme Symptome zu beobachten waren. Der Hauptvorzug der beiden Mittel besteht darin, dass sie 1. ungemein leicht selbst vom Magen Bleichsüchtiger vertragen und von diesen Kranken sicher resorbirt werden; 2. dass sie auch vom Organismus geschwächter Individuen leichter in Blutfarbstoff

1) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm, 1891, 69.
2) Mittheilung von E. Merck, Dec. 1891.

umgewandelt werden können als alle anderen Eisenpräparate. Das Haemol ist ein schwarzbraunes, das Haemogallol ein schön rothbraunes Pulver. Beide Präparate werden, in Oblaten oder Charta japonica eingehüllt, den Patienten zu 0,1—0,5 dreimal täglich gegeben. Gesunde vertragen 1—2 g Haemogallol ohne die geringsten Störungen. Zur grösseren Annehmlichkeit für die Kranken gelangen die beiden Präparate auch in Form der Chocoladeplätzchen entsprechend etwa 1 mg Eisen — in den Handel. Man lässt hiervon dreimal täglich 1 Stück und zwar eine Viertelstunde vor den Mahlzeiten nehmen. Neben dieser Medication sind die etwa vorhandenen Darmstörungen Chlorotischer (Obstipation u. s. w.) durch geeignete Mittel zu bekämpfen. Das Haemol und Haemogallol werden durch E. Merck als Präparate von stets gleichmässiger Zusammensetzung hergestellt. Beim Haemol ist ein minimaler Zinkgehalt absichtlich beibehalten worden, weil nach neueren Angaben dieses Metall, welches in vorliegender Form weder ätzt noch brechenerregend wirkt, die manchmal vorhandenen kleinen Magen- und Darmdefecte, welche sonst zu Geschwüren werden könnten, vortrefflich beseitigt.

Neue Eiweissreactionen; von C. Reichl[1]). Den im Jahresb. 1890, 500 beschriebenen Eiweissreactionen sind noch folgende hinzuzufügen: Die Reaction mit *Piperonal.* Es zeigt ein ähnliches Verhalten gegen Eiweisssubstanzen unter den besprochenen Bedingungen wie das Vanillin. Die auftretenden Färbungen sind: violettblau bei Eier-, Blut- und Pflanzenalbumin, Caseïn und Blutfibrin, braunviolett bei Legumin und blassviolett bei Pflanzenfibrin. Schafwolle und thierische Haut werden violett gefärbt. — Die Reaction mit *p-Cuminaldehyd.* Die Farbenerscheinungen, die der genannte Aldehyd mit Eiweisskörpern giebt, sind nicht sehr beachtenswerth. Eier-, Blut- und Pflanzenalbumin, Blutfibrin und Caseïn nehmen eine blaugrüne Färbung an. Pflanzenfibrin und Legumin scheinen sich gegen diesen Körper indifferent zu verhalten. Das Römischkümmelöl zeigt gegen Eiweisskörper ein ähnliches Verhalten wie der erwähnte Aldehyd. — Die Reaction mit *Zimtaldehyd.* Eier-, Blut- und Pflanzenalbumin, Blutfibrin und Caseïn werden von Zimtaldehyd, verdünnter Schwefelsäure und Ferrisulfat intensiv gelbbraun gefärbt und zeigen beim Auswaschen mit Wasser einen blauen bis grünen Farbenton: Legumin und Pflanzenfibrin liefern unter diesen Bedingungen keine charakteristischen Reactionen. — Die Reaction mit *Furfurol.* Unter den angegebenen Bedingungen liefert das Furfurol mit festen Eiweissstoffen folgende Färbungen: violett, dann blaugrün bei Eieralbumin; violettroth, später blaugrün bei Pflanzenalbumin; blauviolett, schliesslich blaugrün bei Blutalbumin; braun, später blau bei Blutfibrin; braungelb, dann blaugrün bei Caseïn; gelblich bei Pflanzenfibrin und bräunlich bei Legumin. Betreffs der eingehen-

1) Zeitschr. d. Allg. Oesterr. Apoth.-Ver. 1890, 382.

deren Besprechung der oben angeführten Reactionen muss ich auf das Original verweisen.

Ueber die *chemischen Unterschiede zwischen genuinem Eiweiss, Albumose und Pepton*; von M. Flaum[1]).

Versuch über die Synthese der Proteïnstoffe; von P. Schützenberger[2]). In einer längeren Reihe von Untersuchungen hatte Verf. die Zersetzungsproducte studirt, welche bei der Behandlung der Eiweisskörper mit Alkalien (Baryt) entstehen, und dabei gefunden, dass die Eiweisskörper unter der Einwirkung des Baryts bei einer Temperatur über 100° sich hydriren und dabei fast ebenso viele Moleküle Wasser (H_2O) aufnehmen als sie Stickstoffatome enthalten; dass ein Theil des Gesammtstickstoffs, der mit der Natur der benutzten Substanz von $^1/_4$ bis $^1/_5$ variirt, sich unter der Form von Ammoniak abspaltet; gleichzeitig wurden Oxalsäure und Kohlensäure frei, und zwar in dem Verhältniss, dass auf 2 Mol. Ammoniak 1 Mol. Säure gefunden wurde. Die anderen Zersetzungsproducte des Eiweiss waren Amidkörper; die Elementarzusammensetzung ihres Gemisches entsprach ziemlich genau einem Ausdruck von der Form $C_aH_{2a}N_2O_4$, mit einem geringen Ueberschuss von Sauerstoff. Dieses Gemisch endlich bestand aus 2 Reihen von Körpern; die einen, von der Form $C_bH_{2b+1}NO_2$, waren die Amidderivate der Fettsäuren, welche man leicht synthetisch erhalten kann durch Einwirkung der Chlorderivate der Fettsäuren auf Ammoniak; die anderen, von der Form $C_cH_{2c}-NO_2$ konnten aufgefasst werden als Anhydride der Oxamidsäuren. Nach diesen Resultaten der Zersetzung von Eiweissstoffen könnte ein Proteïnkörper z. B. Albumin von der allgemeinen Formel $C_{q+2}H_{2q-8}N_8O_8$ aufgefasst werden als bestehend aus: $C_2H_2O_4$ (Oxalsäure) $+ 2NH_3$ Ammoniak) $+ 2(C_mH_{2m+1}NO_2) + 3(C_nH_{2n-1}NO_2)$ (Amidkörper), $-8H_2O$ (Wasser). Schützenberger hat nun umgekehrt versucht, aus diesen Bestandtheilen einen Eiweisskörper aufzubauen. Da jedoch zahlreiche nach dieser Richtung ausgeführte Versuche erfolglos blieben, kam er auf die Vermuthung, dass bei der Spaltung des Eiweiss mittels Baryt nicht eine Zerlegung des complicirten Körpers in seine Bestandtheile erfolge, sondern dass gleichzeitig auch intramolekulare Umsetzungen stattfänden, sodass bei der Unmöglichkeit, diese unbekannten intramolecularen Processe beliebig herzustellen, die Synthese des Eiweiss ein vergebliches Bemühen bleiben würde. Die neuesten Versuche des Verfassers jedoch waren in gewissem Sinne erfolgreich, es ist ihm gelungen, eine stickstoffhaltige Verbindung herzustellen, welche nach ihren Eigenschaften in die Classe der Proteïnkörper zu bringen ist, da sie nach Ausscheidung von Wasser, aus den letzten krystallisirbaren Producten besteht, welche von der Zersetzung des Albumin und Fibrin durch Baryt entstehen. Eine Mischung der oben erwähnten Amidverbindungen

---

1) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 407.
2) Naturwiss. Rundsch. 1891, No. 12 durch Pharm. Centralh. 1891, 354.

mit 10 % Harnstoff, fein zerrieben und bei 110° getrocknet, wurde sorgfältig mit dem 1,5fachen seines Gewichts an Phosphorsäureanhydrid verrieben, und das Ganze in einem Oelbade erwärmt. Bei 120° änderte sich Nichts in der Masse, sie blieb pulverförmig. Bei 125° jedoch begann die wasserentziehende Wirkung und nach einigen Augenblicken war sie beendet. Die Phosphorsäure hydrirte sich auf Kosten des Wassers, dessen Bestandtheile den Amidverbindungen entlehnt wurden. Die Masse wurde teigig und erstarrte zu einem festen Product, ohne sich merklich zu bräunen. Nach dem Abkühlen löste man die Masse in etwas Wasser, setzte zur Lösung ihr mehrfaches Volum Alkohol und erhielt so einen klebrigen Niederschlag, welcher mit Alkohol gewaschen und in Wasser gelöst wurde; die filtrirte Lösung wurde mit einem geringen Ueberschuss von Baryt von der Phosphorsäure und dann durch Schwefelsäure vom Baryt befreit. Die von Neuem filtrirte und im Sandbade concentrirte Flüssigkeit gab ein in Wasser lösliches, amorphes Product, welches durch Alkohol in weissen, käsigen Klümpchen gefällt wurde. Der so erhaltene Körper zeigte viele Charakteranalogien mit dem Pepton. Seine wässerigen Lösungen wurden gefällt durch Tannin, Pikrinsäure, Sublimat, saures Quecksilbernitrat, das Millon'sche Reagens u. a. Sie wurden hingegen, wenigstens in der Kälte, nicht gefällt vom gelben Cyanür bei Gegenwart von Essigsäure. Nach Zusatz von kaustischem Kali und einigen Tropfen Kupfersulfatlösung nahm sie eine rosige Färbung an. Dieses *synthetische Pseudopepton* giebt, mit Salpetersäure erwärmt, nach Verdunstung der überschüssigen Säure einen gelben Rückstand, der unter dem Einflusse von Ammoniak orange wird und unter dem Einfluss der Wärme sich plötzlich zerlegt unter Bildung eines voluminösen Schwammes aufgeblähter Kohle wie der Leim. Auf einer Platinplatte erhitzt verkohlt die Masse und bläht sich unter Entwicklung des charakteristischen Geruches verbrannter Thierstoffe. Es wird von Interesse sein, dieser Reaction die verschiedenen Amidderivate der Proteïnstoffe gesondert zu unterziehen, um zu ermitteln, welches diejenigen sind, die eine wesentliche und überwiegende Rolle bei der Bildung der Proteïnmoleküle spielen, und welches diejenigen sind, deren Rolle eine secundäre ist.

Ueber *Spaltungsproducte der Eiweissstoffe;* von Nencki[1]. Die Gährungsversuche Nencki's über die aromatischen Spaltungsproducte des Eiweissmoleküls ergaben die Unhaltbarkeit der Hypothese Schützenberger's; denn nach Nencki enthält das Eiweiss nicht eine aromatische Gruppe, sondern er hat mit Sicherheit deren drei nachgewiesen: 1. die Phenylamidopropionsäure, 2. die Oxyamidophenylpropionsäure (Tyrosin), 3. die Skatolessigsäure. Diese aromatischen Säuren machen etwa den zehnten Theil des Eiweissmoleküls aus. Das Glutin (Leim) unterscheidet sich dadurch von den echten Eiweissstoffen, dass es nur eine aromatische

1) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 29, 60.

Gruppe (Phenylamidopropionsäure) enthält; es giebt ferner bei der Spaltung vorwiegend Glykokoll, das aus echten Eiweissstoffen bis jetzt nicht erhalten wurde.

Ueber ein *Spaltungsproduct des Caseïns;* von E. Drechsel[1]). Aus Caseïn hat der Verfasser durch Kochen mit concentrirter Salzsäure Spaltungsproducte erhalten, von denen er eine Base in Form eines schön krystallisirenden Silberdoppelsalzes isolirt hat. Verfasser will dem Körper den Namen *Lysatin* resp. *Lysatinin* geben. Die Zusammensetzung desselben ist $C_6H_{13}N_3O_2$ oder $C_6H_{14}N_3O$; somit ist der Körper dem Kreatin resp. Kreatinin homolog und liefert auch, wie das letztere, beim Kochen mit Barytwasser Harnstoff.

S. M. Siegfried und E. Drechsel[2]) haben nun die Frage weiter verfolgt, ob diese Basen auch bei der Zersetzung anderer Eiweisskörper entstehen. Verf. beschreibt Darstellung und Eigenschaften der bei der Zersetzung des Conglatins durch Salzsäure sowie der aus den Zersetzungsproducten des Glutenfibrins, des Hemiproteïns, der Oxyprotsulfonsäure und des Eieralbumins durch Salzsäure erhaltenen Körper, insbesondere der mit Phosphorwolframsäure isolirten Basen.

Ueber die *labilen Eiweissstoffe* hat M. Nencki[3]) einen sehr beachtenswerthen Vortrag gehalten. Verf. weist zunächst darauf hin, dass aus einer einheitlichen Substanz, wie z. B. aus Fibrin verschiedene Albumosen entstehen können. Es ist ferner nicht wahrscheinlich, dass die z. B. aus Eiweiss erhaltenen Albumosen mit denen aus Fibrin identisch sind. Die Zahl der aus den verschiedenen thierischen, pflanzlichen und bacteriellen Albuminen entstehenden Albumosen und Peptone dürfte daher eine sehr grosse sein. Im Anschluss hieran wirft Nencki die Frage auf: „In welchem Verhältniss zu diesen Eiweissderivaten stehen nun die Toxalbumine und Enzyme und wie ist das Verhältniss der beiden letzten Körpergruppen zu einander?". Der Begriff einer toxischen Wirkung ist ein weiter. Es ist seit langem bekannt, dass Eier- und Serumeiweiss in die Blutbahn injicirt, Albuminurie zur Folge hat, und vor Kurzem zeigte Buchner, dass nicht allein die in den Bacterienzellen vorkommenden Eiweissstoffe, sondern auch z. B. das uns alltäglich im Brode als Nahrung dienende Glutencaseïn nach subcutaner Injection mehr oder weniger intensive Lymphangitis hervorrufen. Abgesehen von den eigentlichen und nach subcutaner Injection relativ nur wenig giftigen Eiweissstoffen giebt es sowohl bei den Thieren wie bei den Pflanzen Toxalbumine, die die stärksten bekannten krystallinischen Gifte wie Strychnin, Morphin u. s. w. in Bezug auf ihre toxische Wirkung bei Weitem übertreffen. So treten Wolfenden, ferner Mitchell und F. Reichert dafür ein, dass die Schlangengifte ebenfalls zu den Toxalbuminen gehören, nach den Untersuchungen Kobert's

---

1) durch Apoth.-Ztg. 1891, 69. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 310.
3) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 275 durch Pharm. Centralh. 1891, 631.

auch das Gift der giftigen Spinnen. Dass gleich giftige Toxalbumine auch in den Pflanzen vorkommen, haben schon im Jahre 1884 Bruylants und Venneman bezüglich der Jequiritysamen gezeigt. Ein Toxalbumin als Product der Bacterien ist zuerst von Roux und Yersin aus den Diphtheriebacillen erhalten worden und vor Kurzem haben Vaillard und Vincent nachgewiesen, dass, entgegengesetzt der ursprünglichen Angabe Brieger's, der giftige Stoff der Tetanusbacillen kein krystallinisches Ptomaïn, sondern ein Albuminstoff sei. In Bezug auf ihre Eigenschaften haben die Toxalbumine mit Enzymen viel Gemeinschaftliches. Verdünnte Säuren, Alkalien, Metallsalze, Licht heben nach mehr oder weniger langer Einwirkung ihre toxische Wirkung auf. Durch Alkohol werden sie aus ihren wässerigen Lösungen gefällt und längere Zeit damit in Berührung gelassen, verlieren sie ebenfalls ihre giftige Wirkung. Wärme über 50° macht die meisten Toxalbumine gleichfalls unwirksam, doch giebt es einige, welche Temperaturen von 60, 80, ja sogar kurzes Erwärmen auf 100° vertragen. So z. B. das Viperngift und das Toxalbumin der Tuberkelbacillen. Dieser Umstand lässt vermuthen, dass diejenigen giftigen Proteïne, welche Erwärmen auf 50° nicht vertragen, zu den echten Eiweissstoffen gehören. Andere dürfte man den Albumosen zuzählen, noch andere, z. B. die leicht diffusiblen Schlangengifte, welche auch durch Erwärmen auf 100° nicht unwirksam gemacht werden, dürften auch in ihren übrigen Eigenschaften den Peptonen angehören. Scharfe Unterschiede sind hier nicht zu erwarten, und auch der Uebergang zu wohl charakterisirten, krystallinischen Ptomaïnen wird wohl durch eine Reihe von Zwischenstufen vermittelt. Andererseits erscheint es nicht unmöglich, dass einzelne Enzyme und Toxalbumine Verbindungen von Eiweiss mit Kohlehydraten, nach Art der thierischen Schleimstoffe, oder auch anderer Atomgruppen sind. Ausser der Unbeständigkeit und dem gleichen Verhalten gegen Wärme und chemische Agentien gleichen die Enzyme den Toxalbuminen auch darin, dass sie nach subcutaner Injection oder von der Blutbahn aus mehr oder weniger giftig wirken. Ob die Enzyme und Toxalbumine wirklich Eiweisskörper oder deren nächste Derivate sind, oder überhaupt garnicht zu den Eiweisskörpern gehören, darüber ist, seitdem man die Enzyme als sog. lösliche Fermente von den einzelligen Organismen zu unterscheiden gelernt hat, viel gestritten worden. Um hierüber Gewissheit zu erlangen, hat Nencki das am leichtesten zugängliche Toxalbumin der Jequiritysamen — das *Abrin* — näher untersucht. Nach einer Untersuchung von Martin enthalten diese Samen zwei giftige Proteïde, ein Globulin und eine Albumose. Durch Ausziehen der von der Rinde befreiten und zerkleinerten Samen mit 4%ig. Kochsalzlösung, Filtriren durch Chamberland'sche Filter und Verdunsten der Lösung im Vacuum liess sich die giftige Globulinsubstanz gewinnen. Durch Ansäuern mit Essigsäure und Eintragen von Steinsalz wird das Globulin aus der concentrirten Lösung gefällt. Der Dialyse unterworfen bleibt das

Globulin zurück, während die Albumose und die krystalloïden Producte diffundiren. Die Versuche mit der sterilen Lösung des Globulins bestätigen alle Angaben von Martin, so dass bezüglich der Eiweissnatur dieses Toxalbumins kein Zweifel mehr bestehen kann. — Als nächste Aufgabe der biologischen Chemie betrachtet Nencki die Erforschung der Ursachen, welche es bedingen, dass einzelne Eiweisssubstanzen wie Fibrin, Caseïn, Alkali- und Acidalbumin relativ beständig, andere aber, wie gerade die Toxalbumine und Enzyme zu den labilsten, unbeständigsten chemischen Körpern gehören. In dem Verhalten gegen Wärme, Licht, Säuren, Alkalien, Mineralsalze, Alkohol u. s. w. zeigen diese labilen Eiweissmodificationen die grösste Aehnlichkeit mit dem protoplasmatischen Eiweiss der lebendigen Zellen, von welchen Pflüger, Loew, Bokorny und Nencki schon vor mehr als 10 Jahren behauptet haben, dass es eine andere als wie in den todten Zellen und zwar labile Constitution haben müsse. In seinen Untersuchungen über die physiologische Oxydation hat Nencki gemeinschaftlich mit N. Sieber gezeigt, dass Eiweissstoffe in sehr verdünnten, alkalischen Lösungen an der Luft langsam Sauerstoff absorbiren. Ohne fortdauernde Sauerstoffaufnahme ist das Leben der Organismen nicht möglich. In reiner Wasserstoff- und Stickstoffatmosphäre gehen einzellige Organismen unter Trübung, Vacuolenbildung und schliesslich Zerfall in kurzer Zeit zu Grunde. Es wird von Interesse sein, das Verhalten auch der Enzyme und Toxalbumine — dieser „Gruppen in Bewegung" — gegen Sauerstoff und andere Gase zu untersuchen. Die Erforschung der Enzyme und Toxalbumine wird auch die nähere Kenntniss des lebendigen, protoplasmatischen Eiweiss und damit die Erscheinungen, welche man als Leben bezeichnet, zur Folge haben.

Ueber die von den *Diphteriebacillen erzeugten Toxalbumine;* von A. Wassermann und B. Proskauer [1]).

Robert Immerwahr [2]) veröffentlicht neuere Beobachtungen über das *Tetanin* ($C_{14}H_{30}N_2O_4$), jenen Körper, welcher auf Grund seiner leichten Zersetzlichkeit, die unter Entstehung einer ungiftigen Amidosäure ($C_6H_{13}NO_2$) vor sich geht, als den Toxalbuminen sehr nahe stehend wenn nicht gar zu ihnen gehörig erachtet werden muss. Einer der hauptsächlichsten Punkte, welche die Erforschung der Toxalbumine erschweren, ist der, dass diese wegen ihres amorphen Charakters und ihrer ungemein leichten Zersetzlichkeit schwer rein darzustellen sind. Dass diese Toxalbumine im kranken Organismus eine hervorragende Rolle spielen, erhellt daraus, dass es Brieger und Fränkel gelang, das Milzbrandtoxalbumin aus den Organen geimpfter Kaninchen herzustellen, und mit dieser keimfreien Substanz genau dieselben Erscheinungen hervorzurufen, welche man mit Milzbrandbacillen

1) Deutsche Med. Wochenschr. 1891, No. 17; Apoth.-Ztg. 1891, No. 35; Pharm. Zeitg. 1891, 264 u. 300. 2) Deutsch. med. Wochensch. 1891, No. 30; Pharm. Ztg. 1891, 473.

erreicht. In gleicher Weise stellte nun Immerwahr das *Tetanintoxalbumin* sowohl aus geimpften Kaninchen, als auch aus dem amputirten Beine eines Tetanuskranken dar. Bei Scharlach konnte eine giftige Wirkung des Blutes, welches Scharlachkranken mittelst Schröpfköpfen entzogen worden war, nicht erkannt werden. Hingegen stellte sich gelegentlich dieser Untersuchungen die Wahrscheinlichkeit der Existenz von Urämie-Krampfgiften heraus. Wir haben jedenfalls auf diesem Gebiete noch recht interessante Resultate zu erwarten.

Ueber das *Peptotoxin Brieger's;* von E. Salkowski[1]).

Als *Product der Fäulniss von Eiweiss* hatten E. und H. Salkowski eine basische Substanz von der Zusammensetzung $C_5H_{11}NO_2$ beschrieben, welche die Zusammensetzung einer Amidovaleriansäure hatte, indessen mit keiner der bekannten Amidovaleriansäuren identificirt werden konnte. Dagegen stimmt sie, wie Gabriel u. Aschau[2]) mittheilen, mit der von Schotten aus Benzoylpiperidin und von Gabriel aus γ-Phthalimidopropylmalonester synthetisch dargestellten δ-Amidovaleriansäure (Homopiperidinsäure) in allen Puncten überein.

Anhang.

Aus der ausserordentlich umfangreichen Litteratur über das *Tuberculinum Kochii*, jenes von Robert Koch hergestellte angebliche spec. Heilmittel und diagnostische Mittel der Tuberkulose möge das folgende Verzeichniss von Arbeiten, dessen Inhalt den Lesern dieser Berichte Interesse bietet, hier Platz finden.

Ueber die *Natur des Koch'schen Tuberkulins und Versuche zur Cultur der Tuberkelbacillen;* von F. Hueppe und H. Scholl[3]).

Analyse des Tuberkulins; von A. und M. Jolles[4]).

Das *Verhalten des Tuberkulins gegen Reagentien;* von J. Hertel[5]).

Ueber das *Tuberkulin;* von C. Marpmann[6]).

Zur *Chemie des Tuberkelbacillus;* von Th. Weyl[7]).

Darstellung Koch'scher Lymphe; von F. Hüppe und H. Scholl[8]).

Alkaloïd aus den Stoffwechselproducten der Tuberkelbacillen; von Zuelzer[9]).

Bacteriologisch-chem. Untersuchungen über Tuberkelbacillen; von A. Hammerschlag[10]).

Zur Entdeckung des Tuberkulins; von R. Koch[11]).

Ueber die *Natur der Koch'schen Lymphe;* von F. Hueppe und H. Scholl[12]).

Ueber das *Tuberkulin;* von Müller[13]).

---

1) Virchows' Arch. f. pathol. Anatomie 1891. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 1364 durch Pharm. Ztg. 1891, 561. 3) Berl. Klin. Wochenschrift 1891, 88. 4) Intern. klin. Rundsch. 1890, 10. 5) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1891, 135; Rep. d. Pharm. 1891, 91. 6) Pharm. Centralh. 1891, 205. 7) Deutsch. Med. Wochenschr. durch Apoth.-Ztg. 1891, 96. 8) Berl. klin. Wochenschr. 1891, 88 d. Pharm. Ztg. 1891, 63 u. 264. 9) Berl. klin. Wochenschr. 1891, 98 d. Pharm. Ztg. 1891, 73. 10) Pharm. Post 1891, 94. 11) Deutsch. Med. Wochenschr. 1891, No. 3; Pharm. Ztg. 1891, No. 5. 12) Berl. klin. Wochensch. 1891, No. 9; Pharm. Ztg. 1891, 120. 13) Pharm. Ztg. 1891, No. 35—37.

Reinigung des Tuberkulins von schädlichen Substanzen (Alkaloïde); von Klebs[1]).

Ueber einen von *W. Hunter in der British medical Association gehaltenen Vortrag über Tuberkulin;* von Ewald[2]).

Ueber die *Reindarstellung des Tuberkulins;* von E. Bombelon[3]).

Ueber *Isolirung, Reindarstellung, Natur und Wirkung des Tuberkulins;* von R. Koch[4]).

Reindarstellung des Tuberkulins; von Klebs[5]).

Beiträge zur Reindarstellung des Tuberkulins; von H. Hoffmann[6]).

Zur Geschichte des Tuberkulins[7]).

Ueber die *Heilwirkung des Tuberkulins bei Meerschweinchen;* von Pfuhl[8]).

Zur *Herstellung der Verdünnungen von Koch'scher Lymphe;* von O. Schweissinger[9]).

---

1) Wien. med. Wochenschr. durch. Pharm. Ztg. 1891, 264.
1) Berl. klin. Wochenschr. 1891, No. 35; Pharm. Ztg. 1891, 552; Pharm. Centralh. 1891, 693. 3) Pharm. Ztg. 1891, 36, 375; 1891, 36, 693.
4) Deutsch. Med. Wochenschr. 1891. 5) Deutsch. Med. Wochenschrift 1891, No. 45 d. Apoth. Ztg. 1891, 609. 6) Pharm. Ztg. 1891, 740. 7) Pharm. Ztg. 1891, 715 u. 724, 779 u. 780. 8) Zeitschr. f. Hyg. u. Infect.-Krankh. 1891, Heft 11; Pharm. Ztg. 1891, 758.
9) Pharm. Centralh. 1891, 51.

III. Galenische Präparate.

Allgemeines.

Ueber die *Bereitung keimfreier Flüssigkeiten auf kaltem Wege für pharmaceutischen Gebrauch*; von Marpmann[1]).

Ueber die *Prüfung und Werthbestimmung von Drogen und galenischen Präparaten auf chemischen Wege* hielt H. Beckurts[2]) einen Vortrag auf der 20. Generalversammlung des Deutschen Apotheker-Vereins.

Aether als Vehikel für äusserliche Medicamente empfiehlt Sawyer[3]). Da die Hindernisse, welche der Absorption der Medicamente durch die Haut entgegenstehen, neben der öfteren Unlöslichkeit des Medicamentes in der Talgsecretion der Epidermis zu suchen sein sollen, so schlägt derselbe vor, anstatt öliger oder fettiger Einreibungen Lösungen der Medicamente in Aether zu verwenden. Jod, Menthol, Kampher, Capsicum, Belladonna prüfte S. in dieser Anwendungsform mit gutem Erfolg. Besonders wirksam soll sich die ätherische Mentholösung zur Beseitigung äusserlicher Schmerzen erweisen.

Ueber die *pharmaceutische Anwendung des Retinols*. Nach M. F. Vigier[4]) ist das Retinol ein schätzbares Lösungsmittel für einzelne Substanzen. Insbesondere löst es den Phosphor. Während die gebräuchlichen Phosphorpräparate — Pillen, Phosphoröle — sich schlecht conserviren, der Phosphor sich in phosphorige und hernach in Phosphorsäure umwandelt, ist die Retinolphosphorlösung beständig, unoxydirbar. Eine derartige Lösung hält sich in Gelatinekapseln monatelang ohne jedwede Veränderung. Zur Darstellung derselben erhitzt man das Retinol einige Zeit etwas über 100° C., um ihm jede Spur von Feuchtigkeit zu benehmen, lässt es in einer wohlgetrockneten Flasche erkalten und fügt den durchsichtigen mit Filtrirpapier abgetrockneten Phosphor zu, verstopft und erwärmt unter fortwährendem Umrühren so lange, bis die Lösung perfekt ist. Ausser dem Phosphor löst das Retinol auch Phenol und Kreosot in allen Verhältnissen, Naphtol im Verhältniss 1:50, ebenso Aristol, Jodo-

---

1) Pharm. Centralh. 1891, 333. 2) Apoth. Ztg. 1891, 524, 532, 538. 3) durch Pharm. Ztg. 1891, 337. 4) Journ. de Pharm. et de Ch. 17, 128.

form und Jodol, während die Chrysophansäure im Verhältniss 1:40 und Cocaïn und Strychnin in dem 1:30 gelöst werden.

Ueber *Infection und Desinfection von Augentropfwässern*. Von unseren antiseptischen Mitteln sind nach E. Franke[1]) zur dauernden Sterilisirung von Atropin-, Eserin- und Cocaïnlösungen brauchbar: in erster Linie Sublimat, Quecksilberoxycyanür, Resorcin 1 %, Panas'sche Lösung und Thymolwasser; in zweiter Carbolsäure ½ % und Chloroformwasser; Thymol- und Chloroformwasser, sowie Panas'sche Lösung haben den Nachtheil, bei ihrer Anwendung das Auge zu reizen. Es ist uns unmöglich, mit den untersuchten Antisepticis in der für unsere Zwecke erforderlichen Verdünnung irgend welche antiseptische Wirkung zu erreichen. Im Allgemeinen genügt für Atropin- und Cocaïnlösungen ein Zusatz von Sublimat 1:10000, um dieselben dauernd aseptisch zu erhalten. Eserinlösungen werden vortheilhafter erst gekocht und dann mit Sublimat versehen. Speciell für operative Zwecke dürfte letzteres Verfahren bei Eserinlösungen, wenn man nicht Resorcinzusatz oder Panas'sche Lösung vorzieht, nothwendig erscheinen. Für Atropin- und Cocaïnlösungen genügt auch zu diesem Zwecke die chemische Desinfection. Man kann auf das Eintreten derselben innerhalb ½ bis 1 Stunde nach dem Zusatz von Sublimat rechnen. Die Lösungen sind am besten in Gläsern mit eingeschliffenem Tropfenzähler aufzubewahren, welch letzterer eine bequeme mechanische Reinigung erlauben muss.

Aceta.

Acetum Scillae. Das spec. Gewicht des Meerzwiebelessigs stellte sich bei einer Reihe von Untersuchungen auf 1,020 bis 1,023, der Essigsäuregehalt auf 4,98—5,10 %. E. Dieterich[2]) empfiehlt die Filtration der Seihflüssigkeit in einem kalten Raume vorzunehmen, nachdem dem Präparate 24 Stunden Zeit zum Absitzen in dem gleichen Raume gewährt ist, es soll hierdurch das Nachtrüben des Essigs vermieden werden.

Aquae.

Die *reactive Wirkung des Karbazols auf destillirte Wasser*; von L. Vinon[3]). Die vom Verfasser sulphokarbazotisches Reagens genannte Flüssigkeit, eine gelbliche, leicht fluorescirende Masse, besteht aus 0,15 g Karbazol und 100 cc reiner Schwefelsäure. Hiervon bringt man 3 cc in ein Reagenzglas und fügt vermittelst einer Pipette das zu prüfende Wasser tropfenweise bis zur Bildung eines Niederschlages zu. Gewöhnlich bedarf man hierzu 4 cc. *Zimtwasser* ertheilt dem Reagens eine glänzend röthliche Färbung, später erfolgt ein rostfarbener Niederschlag. Mit *Kirschlorbeerwasser* färbt es sich anfänglich gleichmässig roth, bald aber er-

1) Deutsch. Med. Wochenschr. durch Pharm. Ztg. 1891, 517.
2) Helfenb. Annal. 1890, 1. 3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1861, 9, 441.

scheint ein bräunlicher Niederschlag, der rasch dunkelblau wird. *Orangenblüthenwasser* giebt einen fleischfarbenen, *Orangenblätterwasser* einen auf der Flüssigkeit schwimmenden, etwas dunkleren Niederschlag, der nachher kastanienbraun wird. *Aqua Menthae, Rosae, Meliloti, Tiliae* gaben mit dem Reagens einen weisslichen, sich an der Luft nach und nach bräunenden Niederschlag. Das Karbazol dient nicht nur als Identitätsreagens für gewisse Wässer, sondern es zeigt auch, da sich zersetzte Destillate ganz anders verhalten, die mit ihnen vorgegangenen Veränderungen an. Solche, die mangelhaft dargestellt sind und in Folge des Gehaltes organischer Stoffe, Nitroderivate bilden können, geben eine grünliche Färbung.

Ueber die *Veränderungen in destillirten Wässern*; von M. H. Barnouvin[1]).

Aqua Aurantii florum. Eine von M. H. Barnouvin[2]) angestellte Untersuchung der Flocken, welche sich im verdorbenen Orangenblüthenwasser vorfinden, hat ergeben, dass dieselben aus zahlreichen anastomisirenden Fäden bestehen, welche je nach dem Alter blass unbestimmt oder deutlich gefärbt mit scharfen Conturen versehen sind. In dem Konglomerat dieser Fäden finden sich die Reproductionsorgane oder oft isolirten in Ketten aneinandergereihten Sporen. Der Verfasser hält diese Organismen für die Hygrocrocisform niederer Pilze. — In einem anderen Falle bestanden die Flocken aus unzähligen kleinen, kugeligen, gelb gefärbten Zoogloeaformen, welche sich vollkommen identisch erwiesen mit Micrococcus luteus Cohn, Bacteridium luteum Schroeder.

Aqua Amygdalarum amararum bereitet C. König[3]) in der Weise, dass die entölten und gepulverten Mandeln mit ungefähr $^1/_4$ ihres Gewichts zu einer steifen Masse eingeknetet, dann mit soviel geschnittenem, reinem Stroh durchgearbeitet werden, dass eine lockere Masse entsteht. Neben der grösseren Stärke des damit erhaltenen Wassers liegt ein weiterer Vortheil darin, dass nichts in den Helm der Destillirblase spritzen kann, wodurch das Destillat klarer ausfällt und deshalb wohl auch haltbarer ist.

Nach den Erfahrungen von A. Forcke[4]) ist die Methode der Gewinnung des Mandelwassers aus den mit Wasser zu Stücken geformten mit Stroh geschichteten Kuchen nur anwendbar, wenn mit einem gewöhnlichen Dampfapparat ohne jeden Dampfdruck gearbeitet wird. In diesem Falle wird den Dämpfen das Durchdringen durch die Masse erleichtert, wozu sie bei Anwendung der zu einem Brei angerührten Mandelkuchen nicht oder doch kaum im Stande sind. Ausserdem dringen die Dämpfe ganz allmählich von unten nach oben vor und haben Zeit, die Masse gänzlich zu durchwärmen und zu erschöpfen; allerdings dauert es auch lange, ehe die Destillation beginnt; auch darf man nicht

1) Repertoire de Pharmacie 1891, No. 7, 305. 2) L'Union pharm. 1891, Vol. 32, 291. 3) Pharm. Ztg. 1891. No. 31. 4) Pharm. Ztg. 1891, 265.

mit Zuleiten der Dämpfe beginnen, ehe das Einsatzgefäss ziemlich weit vorgewärmt ist. Andererseits eignet sich diese Methode absolut nicht bei Anwendung gespannter Dämpfe, da diese viel zu schnell durchgehen, ohne sich mit HCN zu sättigen, es müsste denn sein, dass man nur äusserst wenig Dampf zuströmen liesse, wodurch aber natürlich die Arbeit die 3—4fache Zeit beansprucht. Bei gespannten Dämpfen empfiehlt es sich stets, die gepulverten Mandelkuchen zu einem nicht zu dicken Brei anzurühren und dann die Dämpfe hindurch zu leiten. — Er erhielt auf diese Weise gewöhnlich die $2^1/_2$fache, zuweilen die 3fache Menge Wasser des Gewichts der Mandelkuchen.

Ueber *Darstellung und Gehaltsbestimmung von Bittermandelwasser* berichtete eingehend E. Utescher[1]).

Nach Th. Salzer[2]) ist das bei Darstellung des Wassers verwendete Stroh eine nicht zu vernachlässigende Quelle von Ammoniak. Nach dem Ueberleiten von Wasserdämpfen über gutes, ausgewaschenes Stroh sonderte das Destillat einige fettig anzufühlende, in Aether lösliche Tröpfchen ab, wurde durch Nessler's Reagens tief gefärbt und hinterliess nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Eindampfen einen Rückstand, welcher mit Alkali Ammoniak und durch den Geruch deutlich erkennbares Trimethylamin entwickelte. Darnach ist behufs Erzielung eines neutralen Wassers die Verwendung von möglichst wenig und gut ausgewähltem Stroh nothwendig. — In den von Salzer untersuchten Mandelwässern hat derselbe wohl Trimethylamin wieder gefunden, das Ammoniak aber nicht, wenn die Zersetzung des Cyanwasserstoffs in Ameisensäure zu vermeiden gesucht wurde. S. fällte das Cyan durch Silberlösung aus, entfernte den Benzaldehyd durch Eindampfen der schwach angesäuerten Flüssigkeit und erhielt dann durch Kalilauge unter schwacher Trimethylaminentwicklung einen krystallinischen Niederschlag, der wohl die gesuchte Basis sein wird (0,8 g aus 1 kg Destillat). Der Körper ist in Wasser kaum, dagegen in Weingeist leicht löslich, reagirt gegen Lakmus stark alkalisch und bildet mit Chlorwasserstoff ein leicht lösliches Salz, welches mit Gold- und Platinchlorid krystallinische Niederschläge erzeugt. Der Körper entwickelt selbst beim Kochen mit Kalilauge kein Ammoniak und ist keinesfalls Hydrobenzamid, welches in Hager's Commentar als in dem Bittermandelwasser enthalten angegeben ist; in dem über Stroh destillirten Wasser war es nicht aufzufinden.

Ueber Bittermandelwasser siehe auch die Mittheilungen von E. Bosetti Seite 339.

Chartae.

Charta sinapisata. Zur Erlangung eines guten Senfpapieres ist es nach E. Dieterich[3]) unerlässlich, völlig entöltes Senf-

1) Pharm. Ztg. 1891, 14. 2) Pharm. Ztg. 1891, 36, 27.
3) Helfenb. Annal. 1890, 20.

mehl zu verwenden, denn abgesehen davon, dass ein nicht genügend entöltes Senfmehl eine bedeutend grössere Menge Kautschuk zur Befestigung auf dem Papiere verlangt, und hierdurch die Wirkung verzögert wird, so bedingt ein Gehalt an fettem Oele in dem Senfmehle, dass das Senfpapier trotz guter Aufbewahrung in der Wirkung nachlässt. Versuche, die angestellt wurden, um das fette Oel im Senfpapier gewichtsanalytisch zu bestimmen, haben vorläufig ein befriedigendes Resultat nicht ergeben, dagegen giebt Verfasser folgende qualitative Probe an, die sich darauf gründet, dass die Lösung des fetten Senföles in Petroläther gelb gefärbt ist: „Kocht man 1 g des vom Senfpapier abgeschabten Mehles in einem Probirrohre von 20 mm Weite mit 10 cc Petroläther ½ Minute und stellt kurze Zeit bei Seite, so darf die über dem Senfmehle stehende Flüssigkeit, auch wenn man das Probirrohr gegen einen weissen Untergrund hält, nicht gelb gefärbt erscheinen.“ Den Wirkungswerth des Senfpapiers bestimmte Verfasser nach dem früher (Helfenb. Annalen 1888, 54) bekannt gegebenen Verfahren, es ergaben die Analysen im Durschschnitt folgende Werthe: 100 qcm Senfpapier lieferten 1,72 bis 3,17 g Senfmehl, die 0,99 bis 1,79 % Senföl entsprechen; 100 qcm Senfpapier entwickelten nach 10 Minuten 0,0206 bis 0,0538 g Senföl. Schliesslich hat Verfasser eine von Crouzel (siehe Seite 76) angegebene Methode zur Bestimmung des Senföles der Prüfung unterzogen und gefunden, dass das Crouzel'sche Verfahren ganz unbrauchbare Resultate liefert.

Sublimatpapier, durch Aufsaugen einer bestimmten Menge Sublimat nebst Chlornatrium in wässeriger Lösung hergestellt, dient zur Herstellung von Sublimatlösungen, indem man es in Wasser wirft und so das aufgesaugte Quecksilberchlorid zur Lösung bringt. Jedes Blatt enthält 0,5 g Sublimat[1]).

Elixire.

Elixir e Succo Liquiritiae bereitet Dietel[2]) in folgender Weise: 300,0 Succ. Liquirit. dep. werden gelöst in 900,0 Aq. Foenicul.; die Lösung wird versetzt mit 50,0 Liq. Ammon. caust., geschüttelt und gut verkorkt einige Tage bei Seite gestellt; darauf fügt man eine Lösung von 10,0 Ol. Anisi in 240,0 Spiritus hinzu und lässt an einem mässig warmen Orte absetzen. Bei Bedarf für das Standgefäss der Officin giesst man die klare Flüssigkeit vorsichtig vom Bodensatz ab, der zuletzt bleibende Rest wird filtrirt. Vorzüge dieser Methode sind: klares Elixir und verhältnissmässig geringer Verlust.

H. Unger[3]) behauptet, dass bei Befolgung der Vorschrift des Arzneibuches ⅓ des zugesetzten Anis- und Fenchelöls mit abfiltrirt wird, und empfiehlt deshalb das Extract. Liquirit. in

1) durch Pharm. Ztg. 1891, 485. 2) P arm. Ztg. 1891, 36, 322.
3) ebenda 377.

destill. Wasser zu lösen, mit Salmiakgeist in einem enghalsigen Gefäss zu vermischen und nun gut verkorkt etwa 8 Tage absetzen zu lassen, dann erst zu filtriren und das Filtrat mit der Mischung oder Lösung von Ol. Anisi, Aq. Foenicul. conc. in Spiritus zu versetzen.

Elixir Kolae [1]). Tinctur. Kolae (s. diese) 500, Sirup. simpl. 500, Vanillin. 1.

Emplastra.

Emplastrum Cantharidum ordin. Gelegentlich seiner Versuche, betr. Feststellung derjenigen Menge von Cantharidin, welche der Wirkung einer gewissen Menge Canthariden bei äusserlicher Anwendung gleichkomme, fand E. Dieterich [2]), dass die Hager'sche Angabe 1:30 unrichtig und vielmehr 1:200 das richtige Verhältniss sei. Bei harten Pflastern, wo nur die Oberfläche zur Wirkung kommt, muss man das Verhältniss 1,5:200 wählen, um den gleichen Effect zu erzielen. Durch dreifache Vermehrung der Cantharidinmenge konnte D. die Wirkungszeit von 5 auf 3 Stunden herabsetzen, doch waren unerträgliche Schmerzen gleichfalls die Folge. Eine weitere Abkürzung der Wirkungsdauer auf 1 Stunde, allerdings ebenfalls unter Vermehrung der Schmerzen erzielte Dieterich durch einen Zusatz von beispielsweise 5 % Salicylsäure zum officinellen Empl. Canth. ord. Andererseits hat Unna im Verein mit Dieterich gefunden, dass Seife (gelegentlich der Anwendung von Saponimentum Cantharidini) die Wirkungsweise des Cantharidins verlangsame, und zwar sind dazu auf 1 Th. Cantharidin 20 Th. Seife nöthig.

Emplastum Lithargyri und E. saponatum. E. Dieterich [3]) bezeichnet die Bestimmung des Arzneibuches, dass das Bleipflaster durch Auswaschen von Glycerin und darauf durch längeres Erwärmen im Dampfbade vom Wasser befreit werden solle, als zwar gut gemeint, aber nicht dem Boden praktischer Versuche entsprungen. Zur Austreibung des gesammten Wassergehaltes bedarf es nach Dieterich eines Erhitzens mittelst gespannter Dämpfe oder andauernden Erhitzens im Dampfbade, sofern gleichzeitig flott gerührt und bisweilen starker Alkohol zugesetzt wird. Zu einem Vergleiche des nach dem Arzneibuche in den Apotheken hergestellten Pflasters mit dem der Grossindustrie hat D. 13 Pflasterproben aus den Apotheken zweier Grossstädte entnommen und ihren Wassergehalt bestimmt, welcher zwischen 3,1 und 7,7 % schwankte, während 8 Sorten der Helfenberger Fabrik 0,7 bis 1,4 % aufwiesen. Die vom Arzneibuche mit „gelblichweiss" bezeichnete Farbe komme überdies einem wasserfreien Präparate nicht zu, vielmehr sei dasselbe licht grauweiss (in gegossenem Zustande) und die gelblichweisse Färbung sei vielmehr nur einem etwa 5 % Wasser enthaltenden Pflaster eigen. — Beim Seifen-

1) Pharm. Ztg. 1891, 337. 2) Helfenb. Annal. 1890, 11.
3) Helfenb. Annal. 1890, 26.

pflaster sei die Helfenberger Fabrik genöthigt, etwa 2 % Wasser zuzusetzen, um die vorschriftsmässige Farbe zu erzielen. — Gelegentlich bemerkt D. noch, dass es ihm gegenüber der Annahme, Glycerin sei durchschnittlich zu 12 % in den Glyceriden enthalten, nur gelungen sei, im höchsten Falle 10 %, durchschnittlich nur 8 % auf das angewendete Fett und Oel berechnet, rohes Glycerin von 30 % auszuwaschen.

Emplastrum Lithargyri compositum. Die Frage: was ist Zugpflaster? beantwortet H. Hager[1]) dahin, dass unter diesem Namen stets Emplastrum Lithargyri compositum abzugeben ist, dass aber Empl. Cantharidum perpet. zu dispensiren ist, wenn das „Zugpflaster des Arzneibuches" gefordert wird.

Emplastrum Mentholi wird durch Schmelzen von 1 Th. gelbem Wachs, 7 Th. Harz und Zumischen von 2 Th. Menthol zu der abgekühlten, noch halbflüssigen Schmelzmasse dargestellt[2]).

Pflastermulle. Nachdem in letzter Zeit Präparate unter dem Namen „Pflastermulle" in den Handel gebracht werden, welche nichts Anderes als auf wasserdichtem Schirting gestrichene Kautschukpflaster sind, hielt es Troplowitz[3]) für erforderlich auf, die Entstehungsart der echten Guttaperchapflastermulle nach Unna näher einzugehen und den Begriff derselben endgültig festzustellen. Die Erfahrung liess den Hauptvorzug der Pflastermulle in der grösseren Impermeabilität für den Hautdunst und damit parallel gehend, in der grösseren Tiefenwirkung erkennen. Der Weg für die Herstellung war damit vorgeschrieben: Pflastermulle alias Guttaperchapflastermulle sind: Mit dem Minimalvolumen einer Guttaperchaschicht haltbar gemachte Mullgewebe, auf deren Guttaperchafläche Arzneistoffe in feinster Vertheilung mit dem gerade erforderlichen Minimum körpergebender und zugleich klebender Masse gleichmässig aufgetragen sind.

Emulsiones.

Die *Benutzung des Malzextracts für Emulsionen* mit Naphtalin, Guajakharz und -Tinctur, Asa foetida-Tinctur, Cannabisextract, Copaivabalsam u. s. w. beschreibt Jean Gordon[4]). Die Bereitung derartiger Emulsionen ist eine leichte.

Emulsio Olei Jecoris. P. van Asperen[5]) berichtete über die Emulsionsfähigkeit des Leberthrans; darnach ist das Emulsionsvermögen im Leberthranalkali so gross, dass dasselbe leicht selbst das 50fache Gemisch Oel oder Leberthan emulgirt. Der frischeste, mindest saure, licht- oder goldgelbe Thran pflegt dabei der beste zu sein; brauner Thran zeigt sich um 50—100 % verschieden. Verfasser schlägt folgende Bereitungsweise vor: Solut. Sapon. kalin. 8:40, Ol. Jecoris 160, M. conquass. ut f. emuls. —

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 168. 2) Pharm. Centralh. 1891, 82.
3) Pharm. Ztg. 1891, 36, 683.
4) Am. Journ. of Pharm. 1891, 341 durch Pharm. Centralh. 1891, 516.
5) Apoth. Ztg. 1891, VI, 471.

Seife lässt sich auch mit Vortheil zu solchen Emulsionen verwenden, bei denen bislang Kalilauge verwendet ist, z. B. bei Ricinusöl: Sapon. kalin. 2, solve in aq. dest. 10, misce conquass. c. oleo Ricini 40, Ol. Menth. pip. 6, f. emulsio. — Auch ätherische Oele, z. B. Terpenthinöl, lassen sich durch Kaliseife gut emulgiren. Sol. sapon. kalin. 4:40, Ol. Terebinth. 50, f. emulsio.

Auch *Condensirte Milch*[1]) wird als Emulgirungsmittel für *Leberthran* empfohlen. Zu 30 g condensirter Milch werden in einem Mörser nach und nach 80 g Leberthran gerührt und dann je 30 g Glycerin oder Sirup und destillirtes Wasser untergemischt.

Sterilisation von Jodoformglycerin nach Schneegans[2]). Arzneigläser von 20 g Inhalt werden mit je 2 g Jodoform und 18 g Glycerin beschickt, gut verkorkt, die Korke durch Bindfaden befestigt und die Gläser alsdann 2—3 Stunden im Kochsalzbade auf 110° erhitzt. Nach dem Entfernen der Gläser aus dem Bade werden sie sofort bis zur Hälfte des Halses in geschmolzenes Paraffin mehrmals eingetaucht, um das Eindringen von Luft durch die Poren des Korkes zu verhindern.

Extracta.

Verfahren zur Bestimmung des Alkaloïdgehaltes in chlorophyllhaltigen Extracten; von H. Beckurts[3]).

Verfahren zur Bestimmung des Alkaloïdgehaltes in mit Hülfe von Süssholzpulver bereiteten trockenen Extracten; von H. Beckurts[4]). 5 g Extract werden mit 100 cc verdünnten Spiritus ausgezogen, 80 cc abfiltrirt, diese mit überschüssigem Barytwasser versetzt und auf 150 cc aufgefüllt. Nach dem Absetzen wird filtrirt, aus dem Filtrate das überschüssige Barythydrat mit Kohlensäure ausgefällt und mit 75 cc des Filtrates, welche 2 g Extract entsprechen, nach der oben erwähnten Methode weiter verfahren.

Ueber die Schwankungen der wirksamen Principien in den officinellen Extracten; von Patein[5]). Durch eine Reihe von Versuchen hat der Verfasser von neuem festgestellt, dass der Gehalt der wirksamen Principien in den aus Pflanzen dargestellten Präparaten bedeutenden Schwankungen unterworfen ist. Er schlägt vor, bei der Aufstellung officineller Präparate von folgenden Grundsätzen auszugehen: 1. Man soll in den pharmaceutischen Gebrauch nur solche Pflanzen ziehen, deren Gehalt an wirksamen Stoffen genau fixirt werden kann. 2. Nur solche Präparate aufzunehmen, in welchen die wirksamen Stoffe nur ganz leichten Veränderungen unterworfen sind, und welche einem officiellen Titer entsprechen. 3. Von den wirksamen Pflanzen-

1) Apoth. Ztg, 1891, 259. 2) Journ. d. Pharm. f. Elsass-Lothr. 1891, 9.
3) Apoth. Ztg. 1891, 588; siehe auch Jahresber. 1889, 443. Die zur Verwendung gelangenden 75 cc des Filtrats entsprechen nicht, wie an letztgenannter Stelle angegeben, 2 g des in Arbeit genommenen Extractes, sondern 2,5 g desselben. 4) Apoth. Ztg. 1891, 588.
5) Journ. de Pharm. et de Chim. 1891, XXIV, 141.

stoffen und den synthetisch dargestellten nur solche anzuwenden, deren elementare Zusammensetzung bestimmt und deren chemische und physiologische Wirksamkeit genau normirt ist.

Kalkätherverfahren zur Bestimmung der Alkaloïde in Extractum Aconiti, Belladonnae, Conii, Hyoscyami und Strychni; von E. Dieterich, mitgetheilt von H. Beckurts[1]).

Verfahren zur Bestimmung des Alkaloïdgehalts in Extractum Aconiti, Belladonnae, Hyoscyami u. s. w., sowie in *Extractum Strychni;* von H. Beckurts[2]).

Ueber die *Werthbestimmung alkaloïdhaltiger Extracte* unter Verwendung von Eisenchlorid und Natriumbicarbonat als Abscheidungs- und Fällungsmittel hat J. U. Lloyd[3]) eine umfangreiche Arbeit veröffentlicht, welche von anderer Seite, namentlich von J. B. Nagelvoort[4]), auch von H. Beckurts[5]) und E. Dieterich[6]) eine abfällige Kritik erfahren hat.

E. Dieterich[7]) hat wiederum eine grosse Anzahl von *Extractuntersuchungen* ausgeführt und deren Resultate in einer Tabelle zusammengestellt. Bezüglich der Bereitung der Extracte nach der Vorschrift der Pharm. Germ. III führt der Verfasser aus, dass die Bereitung dieser Präparate im offenen Dampfbade durchaus unzeitgemäss ist, und fordert deshalb die Darstellung mit Hülfe des Vacuums. — Entgegen den Angaben von Vulpius und Holdermann, nach denen *Wermuth-* und *Kalmusextract* die betreffenden ätherischen Oele enthalten sollen, konnte Verfasser feststellen, dass bei der Bereitung von Wermuthextract im Rückstande 0,317 % ätherischen Oeles zurückgeblieben war, während das Extract kein Oel enthielt, und hält deshalb seine im Jahrgang 1889 der Helfenberger Annalen mitgetheilte Wahrnehmung, dass die wässerigen und auch die wässerig-weingeistigen Extracte nur sehr wenig von dem ätherischen Oele der betreffenden Drogen enthalten, aufrecht. — Verfasser hat früher sowohl dem von Beckurts als auch dem von van Itallie angegebenen Verfahren zur Bestimmung der Alkaloïde in narkotischen Extracten den Vorwurf gemacht, dass beim Abdestilliren des Chloroforms bis zur Trockne die Alkaloïde zersetzt würden; nach einer nochmaligen Prüfung dieser Frage an Belladonna- und Bilsenkrautextract gelangt Verfasser zu der Ansicht, dass die Alkaloïde dieser Extracte bei dem in Rede stehenden Verfahren nicht zersetzt werden. Gegen die Zuverlässigkeit der Beckurts'schen Methode hat Verfasser noch einzuwenden, dass die Titration der Alkaloïde (mit Ausnahme von Extract. Strychni) in gefärbten Lösungen ausgeführt werden muss und dass deshalb viel Uebung zur Erkennung der Endreaction erforderlich sei (? B.). Schliesslich hat Verfasser die von Schweissinger und Sarnow (s. Jahresber. 1890, S. 406) aus-

1) Apoth.-Ztg. 1891, 588; s. auch Jahresber. 1887, 462.
2) Apoth.-Ztg. 1891, 588; s. auch Jahresber. 1887, 465.
3) Pharm. Rundsch. New-York 1891, 128 u. 189; s. a. Pharm. Ztg. 1891, 377, 510. 4) Pharm. Rundschau 1891, 182. 5) s. S. 7.
6) Helfenb. Annalen. 7) Helfenb. Annal. 1890, 29.

gearbeitete Methode zur Bestimmung der Alkaloïde in narkotischen Extracten mit dem Aetherkalkverfahren und der Beckurts'schen Methode verglichen und gefunden, dass die Resultate des Verfahrens von Schweissinger und Sarnow hinter denen der Dieterich'schen und Beckurts'schen Methode zurückbleiben; die Unterschiede sind indess nicht so gross, dass das Verfahren für praktische Zwecke nicht brauchbar wäre.

Extractum	% Feuchtigkeit	% Asche	K_2CO_3 in 100 Asche	% Alkaloïd	
Absinthii	21,90	16,20	32,70	—	
	18,15	18,95	24,56	—	
Aloës	4,55	1,60	—	—	
Belladonnae	22,75	10,60	50,00	0,86	
„ sicc.	—	—	—	0,46	
Cascarillae	26,03	18,20	41,70	—	
Chelidonii	21,30	20,20	60,12	—	
Chinae aquosum	18,33	5,43	21,10	—	
„ spirit.	2,30	0,67	-	—	
	4,40	2,80	—	—	
Colocynthidis	3,60	26,30	59,40	—	
	3,13	25,86	62,20	—	
	1,05	19,20	45,83	—	
Digitalis	18,76	8,80	65,30	—	
Ferri pomatum	25,70	15,70	4,40	—	9,7 % Fe
	26,05	15,86	3,60	—	9,5 „ „
Filicis	2,70	0,40	—	—	
Gentianae	14,80	3,96	58,00	—	
	14,70	3,86	59,50	—	
	16,20	3,86	53,50	—	
	17,00	4,00	51,50	—	
Helenii	21,86	6,80	36,30	—	
Hyoscyami	16,55	19,70	42,00	0,80	
„ siccum	—	—	—	0,37	
	—	—	—	0,39	
	—	—	—	0,40	
Liquiritiae	28,90	5,10	22,60	—	
Malti	22,16	1,66	—	—	66,00 % Maltose
	22,25	1,40	—	—	63,70 „
	22,23	1,52	—	—	62,71 „
	25,55	1,45	—	—	61,60 „
	22,85	1,45	—	—	62,70 „
Myrrhae	10,25	6,50	5,30	—	
Opii	8,73	6,43	—	23,50	
	—	—	—	25,80	
Rhei	6,50	4,05	34,00	—	
	4,80	4,30	32,00	—	
Secalis cornuti	22,80	7,70	32,80	—	
Strychni	—	—	—	17,83	
	—	—	—	16,01	
	—	—	—	19,11	
Tamarindorum	33,16	2,23	—	—	13,75 % freie Säure
	21,76	1,86	Spuren	—	16,75 „
Taraxaci	19,83	13,03	61,70	—	
	20,05	10,45	59,42	—	
Valerianae	20,90	8,90	23,26	—	

Extractum Belladonnae. W. B. Cowie[1]) prüfte die im Handel vorkommenden Extractsorten, indem er eine bestimmte Extractmenge in angesäuertem Wasser löst, durch Schütteln mit Chloroform die Farbstoffe entfernt, dann mit Ammoniumcarbonat alkalisch macht, hierauf das Alkaloïd mit Chloroform ausschüttelt, die Chloroformlösung verdunstet und das zurückbleibende Alkaloïd wiegt. Der *Alkaloïdgehalt* betrug nach diesem unrationellen Verfahren 3,27 %, 4,0 %, 3,6 %, 3,2 %, 1,6 % und 3,7 %.

Extractum Filicis. Ueber die *Beziehungen des Filixsäuregehaltes zur Wirkung des Extractum Filicis aethereum;* von L. Reuter[2]). Derselbe führt, gestützt auf Clessler's (Südd. Ap.-Ztg. 1891, No. 3) sowie eigene Beobachtungen aus, dass die Wirkung des Extractes kaum im Zusammenhang stehen kann mit dem Gehalte desselben an Filixsäure; sowohl nur Spuren derselben enthaltende wie an Filixsäure sehr reiche Extracte wirkten in gleicher Weise prompt und sicher. Während übrigens Kremel (s. Jahresber. 1887, p. 475) in einem nach der Pharm. Austriac. hergestellten alkoholischen Extracte 1,66, in ätherischem Extracte 1,1 % Filixsäure fand, erhielt Reuter aus verschiedenen ätherischen Extracten nur 0,3, 0,4, 0,45, einmal auch 0,7 %. — Neuerdings will Poulson festgestellt haben, „dass die krystallisirte Filixsäure absolut wirkungslos, die amorphe ungemein giftig ist und auf ihr allein die Wirkung des Filixextractes beruht". Es ist sehr wohl denkbar, dass das ätherische Filixöl an sich, ganz frei von Säure, auch wirkt, wie es bekanntlich auch mit dem Oleum Cinae der Fall ist. — Nach einer Mittheilung Kobert's wirkt das in Russland gebrauchte nicht officinelle Extract. Filicis Wolmarense zehn Mal so stark wie das deutsche und zwanzig Mal so stark wie das französische Extract.

Extractum Gentianae. E. Dieterich[3]) bemängelt an der Fassung des Artikels „Radix Gentianae" der Pharm. Germ. III, dass es nicht möglich sei, eine künstlich fermentirte Wurzel von einer regelrecht getrockneten, durch Alter roth gewordenen, zu unterscheiden und fordert deshalb in Uebereinstimmung mit Thoms wenigstens die Normirung eines bestimmten Extractgehaltes der Droge.

Extracta fluida. Auf die *Zweckmässigkeit der Einführung und Verwendung der Fluidextracte* hinzuweisen nimmt J. Botzet[4]) Veranlassung. Das Fluidextract ist die einzig richtige Form für riechende Drogen wie Angelica, Artemisia, Arnica, Chamomilla, Levisticum, Valeriana u. s. w. und kann den Aufguss ersetzen besonders da, wo der heisse stark riechende Thee dem Kranken zuwider ist. So hat Verf. ein aromatisirtes Fluidextract von Valeriana hergestellt, welches zur Verwendung bei Nervenkranken ganz besonders geeignet ist.

---

1) The Pharm. Journ. and Transact. 1891, 1073, 631.
2) Pharm. Ztg. 1891, 36, 245. 3) Helfenb. Annalen 1890, 35.
4) Pharm. Ztg. 1891, 36, 153.

Nach den Erfahrungen von E. Dieterich[1]) eignen sich fein geschnittene und grob gepulverte Substanzen, wie sie die Pharm. Germ. III zur Bereitung von Fluidextracten vorschreibt, nicht zur *Darstellung* dieser Präparate, die Substanzen müssen vielmehr als feines Pulver verwandt werden, da ein solches nicht so viel Lösungsmittel beansprucht wie ein grobes, und deren Vorlauf infolgedessen stärker mit löslichen Stoffen beladen ausfällt, wodurch ein unnöthiges und schädliches Erhitzen der wirksamen Substanz vermieden wird. Bei einer Reihe von Fluidextracten, die den Anforderungen der Pharm. Germ. III gemäss geklärt waren, hat Verfasser das spec. Gewicht, den Trockenrückstand und den Aschengehalt bestimmt und die erhaltenen Zahlen in einer Tabelle zusammengestellt.

Extractum fluidum	Spec. Gewicht	% Trockenrückstand	% Asche.
Cascarae Sagradae	1,105	32,92	1,2
	1,082	30,06	1,2
Colae	0,928	8,44	0,98
Condurango P. G. III	1,038	15,76	2,14
Frangulae P. G. III	1,055	21,82	0,66
	1,039	20,34	0,58
Hydrastis P. G. III	0,965	21,60	0,60
Sarsaparillae	1,028	20,42	2,06
Secalis cornuti P. G. III	1,004	16,94	2,12
	1,052	18,02	2,28

Extractum Hydrastis fluidum. Bei der Darstellung nach dem Deutschen Arzneibuch, welches eine recht brauchbare Vorschrift giebt, erhielt H. Unger[2]) folgende Zahlen: 1,5 kg Wurzel (Sieb 4) gab einen ersten Auszug von 1275 g (spec. Gew. 0,956, Trockenrückstand 18,32 %). Es sind demnach 233,58 g Extract ausgezogen worden, d. h. 15,57 % aus der angewendeten Wurzel. Durch 6maliges Nachgiessen von je 500 g Spirit. dilut. wurden noch erhalten 3650 g Filtrat spec. Gew. 0,911 mit 3,52 % Extract, also 128,48 g Trockenrückstand = 8,565 % Extract. Das fertige Fluidextract hatte spec. Gew. 0,988, Trockenrückstand 21,22.

Firnisse. Leime.

Unter *Hautfirnissen* versteht Unna[3]) die in der Dermatotherapie gebräuchlichen häutchenbildenden Deckmittel. Dieselben können aus den verschiedenartigsten Substanzen bestehen und lassen sich generell eintheilen in: 1. wässerige Lösungen von Gummi, Dextrin, Albumin, Gelatine, Wasserglas; 2. Aether- resp. Benzinlösungen von Gummi elasticum, Nitrocellulose, Guttapercha, Thonerdealuminat; 3. Spirituslösungen von Harzen, Wachs, Fetten, Oleaten und Seifen; 4. wässerige Emulsionen der letzteren. — Die

1) Helfenb. Annal. 1890, 35. 2) Pharm. Ztg. 1891, 36, 360.
3) Therap. Monatsh. 1891, 571.

wesentlichsten derselben, welche ausgedehnteren Gebrauch finden, sind die der ersten Gruppe angehörigen Bassorin- und Caseïnfirnisse, sowie die zur dritten Gruppe gehörigen spirituslöslichen Balsame und Harzfirnisse.

Bassorinfirniss. Hierhin gehören die von Elliot-New-York empfohlene Bassorinpaste (s. diese) und das von Pick-Prag erfundene Linimentum exsiccans (s. Linimenta). Nach den Versuchen von Unna und Beiersdorf lässt sich das von Elliot aus dem Tragakanth dargestellte reine Bassorin, welches die Grundlage jener Paste bildet, in der Weise gewinnen, dass man das mit Wasser zu einem feinen Brei zerriebene Traganthpulver im Dampftrichter filtrirt, wobei Cellulosereste, Pektinstoffe und andere Verunreinigungen auf dem Filter zurückbleiben. Der hindurchgehende Schleim wird eingedampft (von 15,0 Traganth auf 100,0) und darauf mit Glycerin gemischt. — Ein gleiches Präparat, welches nebenbei etwas Stärke enthält, kann man aus Salepknollen gewinnen. Zu diesem Zwecke werden 5 Th. Saleppulver mit 95 Th. kalten Wassers zu einem zarten Schleim angerührt und geben nach halbstündigem Erhitzen im Dampfbade einen dem Tragakanthbassorin gleichen Schleim. — Die beiden hier beschriebenen Bassorinfirnisse sollen vor anderen den Vorzug haben, eine zarte, aber gleichzeitig feste Decke zu geben. Die Bassorinfirnisse unterscheiden sich untereinander dadurch, dass der Tragakanthbassorinfirniss an Bassorin reicher, der Salepbassorinfirniss an Bassorin ärmer ist, dafür aber grössere Mengen von Amylum enthält. Beide eignen sich zur Aufnahme von Zinkoxyd. — *Caseïnfirniss.* Zur Darstellung des Caseïns wird fettfreie Milch bei einer Temperatur von 35 bis 40° mit Laabessenz bis zur Coagulation erwärmt und dann colirt. Das Coagulum wird mit gewöhnlichem, dann destillirtem Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt, dann getrocknet und zu Pulver verrieben. Es resultirt ein weissgelbliches Pulver von bedeutender Härte, sandig anzufühlen, unlöslich in Wasser, löslich in alkalischen Flüssigkeiten zu einem leicht beweglichen Liniment, aufquellbar durch Eisessig und Milchsäure. Auch die alkalischen, in starker Verdünnung vollkommen filtrirbaren Lösungen sehen milchig, nicht wasserklar, aus. Von allen Alkalien giebt damit Borax die besten Resultate. Der grösstmögliche Zusatz von Borax, welcher ohne Auskrystallisirung vertragen wird, ist in dem Verhältniss 1 Caseïn : 1 Borax : 25 Wasser gegeben; doch beginnt die Lösung des Caseïns schon bei viel geringeren Boraxmengen. Diejenige Mischung, welche den besten Firniss beim Trocknen hinterlässt, ist die folgende: 5 Caseïn : 0,6 Borax : 25 Wasser, oder: 20 % Caseïn + $2^1/_2$ % Borax. Diese Lösung trocknet rasch, gibt eine schöne, gleichmässige, feste, zur Aufnahme von Medikamenten sehr geeignete Decke. Es versteht sich von selbst, dass der Boraxzusatz für die Anwendung in der Dermatotherapie nicht hinderlich und für die Conservirung des Firnisses nur förderlich ist. Die alkalischen Eigenschaften des Borax werden durch das Caseïn so sehr gebunden, dass man Resorcin, Pyrogallol, ja auf kürzere Zeit selbst Chrysarobin dem Firnisse zumischen kann, ohne dass eine Oxydation der Medikamente eintritt. Die schweren, pulverförmigen Zusätze, wie Zinkoxyd, weisser Präcipitat, Wismuthsalze u. s. w. setzen sich aber ziemlich bald ab und müssen aufgeschüttelt werden, und es macht sich dabei noch der unangenehme Umstand, speciell allerdings nur für das Zinkoxyd geltend, dass mit Bildung des harten Niederschlages die Klebkraft des Firnisses sich vermindert. — Weiterhin wurde jedoch constatirt, dass Caseïn in Glycerin in feinster Emulsion erhalten werden kann, wenn es vorher in Ammoniak gelöst wurde und man dieses vollkommen abdunsten lässt. Dabei behält das Caseïn seine deckenbildende Eigenschaft. Man löst 1 Theil Caseïn in der Kälte in 3—$3^1/_2$ Theilen stärksten Ammoniaks, erwärmt die Lösung mit 1 Theil Glycerin und verflüchtigt das Ammoniak. Die zurückbleibende Masse löst sich in 2 Theilen kochenden Wassers im Dampfbade zu einer schönen, bleibenden Emulsion. Der so hergestellte Glycerincaseïnfirniss ist äusserst elastisch, trocknet gut, bildet ausgezeichnete Decken und verträgt

sich mit den meisten Medikamenten. Die medikamentösen Häutchen, welche mit diesem Firniss hergestellt sind, lassen sich noch besser mit Wasser fortwischen wie die mit Boraxcaseïnfirniss erzeugten. Zinkoxyd setzt sich im Glycerincaseïnfirniss nicht so bald und zu einem so harten Niederschlage ab wie in letzterem. — *Bernsteinfirniss.* Der käufliche Bernsteinlack stellt eine in Alkohol gelöste Mischung von Bernstein und Terpentin dar und lässt sich noch beliebig mit Alkohol verdünnen. Er bildet ein vorzügliches Vehikel besonders für Chrysarobin und Pyrogallol, da diese sehr zersetzlichen Körper sich ausnahmsweise gut in demselben halten. Mit Zinkoxyd giebt dieser Firniss einen nach Terpentin riechenden Niederschlag von harzsaurem Zinkoxyd wie alle Harzlösungen und ist daher als Vehikel für dieses Medikament nicht brauchbar. Der Firniss (käuflicher Bernsteinlack) trocknet rasch, bildet eine geschmeidige glatte Decke, die sich mit einem in gewöhnlichen verdünnten Spiritus getauchten Wattebausch bequem wieder abwischen lässt. — *Ricinusölschellackfirniss.* Einfache alkoholische Auflösungen von Schellack sind als Decken unbrauchbar, weil sie zu brüchig sind. Mischungen mit Oelsäure, Lanolin, Glycerin sind ebenfalls ungeeignet, da nach dem Antrocknen die Fette sich vom Schellack abscheiden. Canadabalsam (1,5 : 28,5 Schellack : 70 Alkohol) gibt als Zusatz ein ausgezeichnet geschmeidiges, rasch trocknendes Häutchen, wird aber noch übertroffen vom Ricinusöl. — Man mischt 1 Theil Schellack mit $^1/_5$ Theil Ricinusöl und 3 Theilen Alkohol. Dieser Firniss gibt vortreffliche, geschmeidige, haltbare, mit Spiritus leicht abwischbare Decken. Er conservirt Chrysarobin und Pyrogallol besser, als man es von ihm erwarten sollte. Gegen Zinkoxyd verhält er sich verschieden, je nachdem er unfiltrirt oder filtrirt auf dasselbe einwirkt. In der unfiltrirten Lösung setzt sich alsbald der rosafarbene, stark körnige Niederschlag ab, in der filtrirten und von den wasserlöslichen Bestandtheilen des Schellacks befreiten Lösung hält sich Zinkoxyd allerdings länger und giebt eine gute, elastische Decke von gelblichgrauer Farbe, steht aber an Brauchbarkeit hinter den unter 4 und 5 genannten Firnissen zurück. — *Canadabalsamcollodiumfirniss.* Eine Mischung von 16 Theilen Collodium mit 1 Theil Canadabalsam bildet einen schönen, klaren Firniss, der ausgezeichnet gute geschmeidige Decken liefert. Dieselben sind allerdings nur mit starkem Spiritus oder Spiritusäthermischungen leicht abwischbar. Pyrogallol hält sich in ihm sehr gut; Chrysarobin weniger gut als im Schellackfirniss; ebenso wird Quecksilberoxyd zersetzt. Dagegen lässt sich Zinkoxyd ihm besser als dem Schellackfirniss inkorporiren. Doch immerhin wirkt auch hier nach längerer Zeit die Verwandschaft der Harzsäuren zum Zinkoxyd in störender Weise. — *Ricinusölcollodiumfirniss.* 8 Theile Collodium und 1 Theil Ricinusöl bilden mit 1 Theil Zinkoxyd einen vorzüglichen, spirituslöslichen Zinkoxydfirniss, der selbstverständlich keiner Zersetzung unterliegt. Die Mischung von Collodium mit $^1/_8$ Ricinusöl ist überhaupt für alle möglichen Medikamente die chemisch indifferenteste Firnissgrundlage. Gewöhnlicher Spiritus genügt zum Abwischen der Decke. — *Bleiricinoleatfirniss.* Man kocht 1 Theil Bleioxyd mit $1^1/_2$ Theilen Ricinusöl zu ricinsaurem Bleioxyd, welches sich grösstentheils in 2 Theilen absoluten Alkohols zu einem sehr guten Hautfirniss löst. Man kann demselben eine grosse Menge Zinkoxyd inkorporiren, nämlich mehr als das zweifache Gewicht vom Bleiricinoleat. Diesem Firniss kommen selbstständige therapeutische Wirkungen zu, auch ohne den Zusatz von Zinkoxyd, doch bildet er an und für sich keinen gut trocknenden Firniss. Man wird, wo ein Zinkzusatz nicht gewünscht wird, den einfachen Bleifirniss durch einen geringen Zusatz von Collodium in einen gut trocknenden Firniss verwandeln. Dagegen besitzt er nicht die Universalität der vier vorhergehenden spirituslöslichen Firnisse. Die sehr geschmeidige Decke lässt sich auch hier mit Spiritus leicht entfernen.

Als Beispiele der Art seiner Verschreibung führt Unna folgende Receptformeln an: *Chrysarobin-Bernsteinfirniss.* Käuflicher Bernsteinlack 20 Th., Chrysarobin 1 Th. — *Pyrogallol-Schellack-*

firniss. Schellack 5, Ricinusöl 1, Pyrogallol 1, Alkohol absolut. 15. — *Salicylsäure-Canadabalsam-Collodiumfirniss.* Salicylsäure 3, Canadabalsam 1, Collodium 16. — *Zinkoxyd-Ricinusöl-Collodiumfirniss.* Zinkoxyd 2, Ricinusöl 2, Collodium 16. — *Zink-Bleiricinoleatfirniss.* Bleiricinoleat 4, Zinkoxyd 8, Alkohol. absolut. 8, Collod. 1. — *Ichthyol-Borax-Caseïnfirniss.* Ichthyolsaures Natrium 5, Boraxcaseïnfirniss 15. — *Schwefel-Glycerin-Caseïnfirniss.* Schwefel 5, Glycerincaseïnfirniss 15. — *Zinkoxyd-Salepbassorinfirniss.* Zinkoxyd 2, Salepbassorinfirniss 18. — *Zinkichthyol-Traganth-Bassorinfirniss.* Zinkoxyd 2, Ichthyolsaures Natron 1, Traganth-Bassorinfirniss 17.

Ichthyolfirnisse. Zu einem mit Wasser abwaschbaren Ichthyolfirniss giebt Unna[1]) folgende Vorschrift: Ichthyol 40, Stärke 40, Wasser 20, Albuminlösung 1—1½ Th. Die Stärke wird mit dem (kalten) Wasser gleichmässig befeuchtet, dann wird das Ichthyol sorgfältig damit verrieben und endlich die Albuminlösung hinzugemischt. Letztere ist eine in gelinder Wärme hergestellte concentrirte wässerige Lösung von Albumin und dient dazu, das Absetzen der Stärke zu verhindern. — Für einen abwaschbaren Ichthyolfirniss in Verbindung mit *Carbolsäure* nimmt man: Ichthyol 25, Carbolsäure 2,5, Stärke 50, Wasser 22,5 Th. Das Ichthyol und die Carbolsäure werden bei gelinder Wärme gelöst, dann wird die Stärke allmälig hinzugerieben.

Zinkleim zur Anlegung chirurgischer Verbände. Treutler[2]) empfiehlt hierzu einen nach Unna's Angaben bereiteten dicken Zinkleim (Zinc. oxyd. 10, Gelatine 30, Glycerin 30, Wasser 30), welcher zur Befestigung des Verbandes von entfettetem Mull und dergleichen dient, während eine dünnere Leimsorte (mit 20 % Gelatine und 40 % Wasser) zum Ueberstreichen desselben verwendet wird.

Infusa.

Infusum Digitalis. In einer ausgedehnten Versuchsreihe berichtet W. Braeutigam[3]) über das schon so häufig beobachtete *Gelatiniren* des Infusum foliorum digitalis. Zu den Versuchen dienten Infusen im Verhältnis von 1 : 100, wurden diese mit 0,05 bis 1 % Schleimsäure oder den gebräuchlichen Medicamenten, wie Ammon. acet., Kal. nitr., Natr. phosphor., Sirup. simplex, Acid. phosphor., versetzt und gut verschlossen bei verschiedenen Temperaturen 8 Tage hindurch stehen gelassen, so konnte in keinem der Gefässe ein Dickwerden des Inhaltes beobachtet werden; dagegen trat Gelatiniren nach dreitägigem Stehen ein, wenn Infusen mit Sirup. simplex in unverschlossenen Gläsern aufbewahrt wurden, während Infusen ohne Sirupzusatz, aber mit den oben erwähnten Medicamenten hierbei nur ein Schleimigwerden erkennen liessen; Digitalisblätter verschiedenster Herkunft und verschieden-

---

1) Monatsh. f. pr. Dermatol. 1891, No. 2.
2) Med. chir. Rundsch. 1891, 384.
3) Pharm. Centralh. 1891, 349.

sten Alters verhielten sich ganz gleich, so dass das Gelatiniren des Aufgusses nicht der Droge eigenthümlich ist, sondern durch Keime aus der Luft veranlasst wird. Die bacteriologische Prüfung ergab in dem gelatinirten Infusum eine grosse Anzahl von Bacterien und Sprosspilzen, zu deren Trennung als Nährboden ein Infusum digitalis (1 : 100) mit 5 % Sirup. simplex und 6—8 % Gelatine verwandt wurde. An Sprosspilzen wurde *Monilia candida* nachgewiesen; das Gemisch der Spaltpilze bestand aus Kokken und einigen zusammenhängenden Scheinfäden, als weiteren Bacillus fand Verfasser einen Bacillus, den er *Bacillus gelatinogenus* nennt und welcher das Dickwerden des Digitalisaufgusses bewirkt. Der Bacillus, dessen weiteres Studium Verfasser sich vorbehält, wächst ziemlich schnell bei Zimmertemperatur auf festen alkalischen und sauren Nährböden; die Cultur bietet ein grauweisses Aussehen und zeigt einen perlmutterähnlichen Glanz. (Ausser bei Infus. fol. digitalis hat H. Mühe das Gelatiniren auch bei Infus. rad. Ipecacuanh. beobachtet, und zwar stets dann, wenn beim Wiederholen einer Verordnung ein zurückgebrachtes Glas, das nicht mit keimtödtenden Mitteln (Salzsäure oder Soda), sondern nur durch Ausschwenken mit Wasser gereinigt war, benutzt wurde. Es ist dies eine weitere Bestätigung der Ansicht Braeutigam's, dass das Gelatiniren des Digitalisinfusums und anderer durch Keime aus der Luft bewirkt wird, zugleich beweist die Beobachtung aber auch, dass zurückgebrachte Gefässe, die Medicamente aufnehmen sollen, nur nach sorgfältiger Reinigung benutzt werden dürfen.)

J. Holfert[1]) giebt eine geschichtliche Darlegung der bisherigen einschlägigen Untersuchungen und hebt zum Schluss diejenigen Punkte hervor, welche durch die Braeutigam'sche Mittheilung nicht erledigt wurden: 1. Warum gelatinirt käufliches Digitalin in wässeriger Lösung ohne Zuckerzusatz, wie Binz (Pharm. Ztg. 1879, p. 506) gefunden hat? 2. Warum vermehrt eine Infusionszeit von mehr als 15 Minuten die Empfänglichkeit für den Gelatinebildungserreger, wie A. Peltz (Pharm. Ztg. 1882, p. 420) und Prömmel (Pharm. Ztg. 1888, p. 5), sowie A. Forcke (Pharm. Ztg. 1890, p. 628) fanden? 3. Warum sind aus Blattstielen leichter gelatinirende Infusa zu erhalten als aus Blättern ohne Blattstiele, wie A. Forcke (l. c.) gefunden hat? 4. Ist es der Zucker oder ist es ein in den Digitalisblättern fertig gebildeter oder endlich ein durch die Infusion umgewandelter (eiweissartiger?) Stoff, welcher bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zucker in Gallerte übergeht?

Nach weiteren Mittheilungen von W. Braeutigam[2]) findet sich der *Micrococcus gelatinogenus*, der Erreger des Gelatinirens des Digitalisinfusums in der Luft. Er wächst sowohl auf zuckerfreien, wie zuckerhaltigen Nährböden; die zuckerhaltigen sind die für seine Entwickelung günstigsten und für die Gallertbildung der Aufgüsse nothwendig. Während seiner Entwickelung beginnt

1) Pharm. Ztg. 1891, 394. 2) Pharm. Centralh. 1891, 427.

der Pilz auf zuckerhaltigen Nährböden vor seiner Theilung sich zu strecken, so dass man kleine Kurzstäbchen beobachten kann, weshalb Verfasser anfangs die Bezeichnung Bacillus wählte; aus Züchtungsversuchen auf zuckerfreien Nährböden liess sich indess die Coccusform deutlich erkennen. Der Säuregehalt, der in zuckerhaltigen Lösungen durch den Pilz hervorgerufen wird, beträgt 0,1—0,13 %, und zwar wird hauptsächlich Milchsäure neben Spuren von Essigsäure gebildet; es bilden sich ferner Traubenzucker — etwa 0,4 % in einer Lösung mit 10 % Rohrzucker nach drei Tagen —, und 0,5 % Gelatinose. Das Endergebniss seiner Untersuchungen fasst Verfasser in folgenden Sätzen zusammen: 1) Die Gelatinose entsteht nur durch Umwandlung des Rohrzuckers. 2) Die Menge der Gelatine hängt ab von der Quantität des Zuckers, sowie von der Menge und Beschaffenheit der Nährstoffe. 3) Die Culturen, wie die durch den Mikroorganismus erzeugten gelatinirten Nährlösungen haben keinen schädlichen Einfluss weder auf den menschlichen noch auf den thierischen Organismus. 4) Das Infus. fol. digitalis ist im gelatinirten Zustande nicht wirkungslos.

C. Binz[1]) wies darauf hin, dass W. Braeutigam im Wesentlichen dasselbe gefunden hat, was er (Binz) schon im Jahre 1879 (Ph. Ztg. S. 506) veröffentlicht habe. Binz fand bekanntlich als Ursache des Gelatinirens einen Schimmelpilz.

Zugegeben, dass der Binz'sche Versuch für eine Betheiligung organischer Wesen an dem in Rede stehenden Vorgange spricht, so ist nach E. Ritsert[2]) hierdurch allein noch nicht bewiesen, dass die Schimmelpilze thatsächlich die Ursache des Processes sind, denn es wurde nicht mit Reinculturen gearbeitet (wie solches von Braeutigam geschehen ist). Es ist anzunehmen, dass noch viele andere Bacterien aus der Luft aufgefallen waren, und dass darunter auch die eigentlichen Schleimerreger sich befanden. Ritsert hat in einem schleimigen Digitalisaufguss eine üppige Schimmelvegetation gefunden, aber die daraus reingezüchteten Schimmelpilze vermochten, auf sterilisirtes Digitalisinfusum übertragen, eine gallertige schleimige Gährung nicht hervorzurufen; die letztere war durch Spaltpilze hervorzubringen.

C. Binz[3]) hebt nochmals hervor, dass von ihm zuerst gezeigt sei, die Ursache des Gallertigwerdens werde von aussen in diese Infuse getragen und die Mikroorganismen seien die Ursache. Dagegen sei es das Verdienst Braeutigam's, mit Hülfe der erweiterten Kenntniss der Pilze die betreffende Species bestimmt zu haben.

Eingehende *bacteriologische Untersuchungen über das Schleimigwerden der Infusa* hat Ed. Ritsert[4]) angestellt. Von allen aus einem Kaliumacetat enthaltenden gelatinirten Digitalisinfus isolirten Schimmelpilzen, Hefepilzen, Bacillen, Kokken und Sarcinen erwies

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 707. 2) Desgl. 715. 3) Desgl. 766.
4) Desgl. 774.

sich nur ein Bacillus als der Urheber der schleimigen Gährung. Beim Studium der Lebensbedingungen dieses Mikroorganismus zeigte sich Licht ohne Einfluss, hingegen beschleunigt eine höhere Temperatur (25—30°) dessen Wachsthum. Stengel oder Blätter, kürzere oder längere Infusionsdauer fand R. ohne Einfluss. Hingegen ist der Zuckergehalt ins Gewicht fallend, indem ohne diesen die gallertige Schleimbildung nicht hervorgerufen werden konnte. Infus. Ipecac. wird unter gleichen Bedingungen in gleicher Weise verändert wie Infus. Digitalis. Die Anwesenheit von essigsaurem Kali befördert den Process ungemein, jedoch ist dasselbe nicht unbedingt nothwendig. Ebenso wirken essigsaures Natron und Hefenasche. Weitere Untersuchungen haben ergeben, dass die Schleimbildung auch ohne Pflanzenauszüge stattfindet. Traubenzucker und Milchzucker lassen sich jedoch durch den Bacillus nicht in Schleim überführen. Der Gährungserreger wird nach den umfangreichen Versuchen Ritsert's aus der Luft aufgenommen, doch sei nicht ausgeschlossen, dass unter Umständen auch die Digitalisblätter oder das Wasser die Träger desselben seien. Der Pilz hat die Eigenschaft, auf verschiedenen Nährmedien verschiedene Wuchsformen zu zeigen (s. Originalabhandlung). Bis jetzt sind schon mehrere Spaltpilze beschrieben, welche schleimige Gährungen hervorrufen. So hat Pasteur in seinen Etudes sur la bière rosenkranzförmige Ketten von Ringelbacterien abgebildet, welche den Wein, das Bier und die Würze fadenziehend machen sollen. Lindener hat in Berliner Weissbier, welches „fadenziehend" geworden war, einen Oediokokkus gefunden und van Tieghem hat Leukonostoc als den Erreger der Dextringährung im Rebensafte und der Melasse der Zuckerfabriken festgestellt, und neuerdings hat Braeutigam aus Digitalisinfusum einen Staphylokokkus isolirt, welchen er als die Ursache der Schleimbildung angesehen hat. Mit allen diesen Organismen erklärt Ritsert den von ihm gefundenen nicht identisch, wenn auch in manchen Punkten, so namentlich in den Gährungsproducten, eine gewisse Uebereinstimmung vorhanden sei. In Anbetracht der verschiedenen Formen, welche der Pilz zeigt, nennt ihn sein Entdecker nicht Bacillus, sondern *Bacterium*, und weil bei der durch diese Bacterien erzeugten Gährung ein gummiartiger Schleim erzeugt wird, ertheilt er ihm den Beinamen *gummosum*. — Zum Schluss wies Ritsert auf eine praktische Verwerthbarkeit des Bacterium gummosum hin, indem dasselbe durch den Umstand, dass es in Rohrzuckerlösungen schleimige Gährung bewirkt, hingegen in Traubenzuckerlösung nicht, zum Nachweise von Rohrzucker beispielsweise in Traubenmost dienen könne.

Infusum Sennae compositum. Während in der Germ. II. bei 5 Th. Natro-Kali tartar. und 10 Th. Manna commun. auf 40 Th. fertiges Infusum ein Präparat erzielt wurde, das wenigstens nach dem Erkalten Salz und Manna in Lösung behielt, scheidet das Präparat nach der neuen Pharmakopöe mit 4 Th. Natro-Kali

tartar. und 12 Th. Manna electa einen Theil der Manna nach dem Erkalten wieder aus, wie von J.[1]) mitgetheilt wird.

Linimenta.

Lanolimentum Zinci odoratum; Vorschrift von Scheerer[2]). Zinci oxyd. 5 g werden mit 3 g Vaselin verrieben, mit 30 g Lanolin und 10 g Ungt. rosat. versetzt und mit 5 g Perubalsam und 2 Tropfen Rosenöl parfümirt.

Linimentum exsiccans. J. Pick[3]) hat seine in die dermatologische Praxis eingeführte Gelatinebehandlung dadurch verbessert, dass er anstatt der bei jedesmaliger Anwendung zu schmelzenden Arzneigelatine ein neues Constituens einführte, das *Linimentum exsiccans.* Dasselbe besteht aus 5 Th. Traganth, 2 Th. Glycerin und 100 Th. Wasser und wird durch feines Verreiben des Traganths mit Glycerin unter nachherigem Wasserzusatze mit oder ohne Erhitzung hergestellt. Jedoch empfiehlt sich das Erhitzen schon im Interesse der Asepsis. Das Liniment soll sich in dünnster Schicht aufstreichen lassen und kann durch einfache Waschung wieder entfernt werden. Eingetrocknet, bildet es eine ganz feine, glatte trockene Decke, die selbst auf entzündeter Haut kein Schmerzgefühl hervorruft. Um diesem Linimente verschiedene Arzneisubstanzen zu incorporiren, setzt man wasserlösliche Substanzen gleich der zur Bereitung dienenden Wassermenge hinzu. Unlösliche Substanzen werden mit dem fertigen Linimente in der bei Salben üblichen Weise angerieben. Das Liniment vermag auch grössere Mengen öliger und harziger Stoffe, wie Oleum Fagi, Cadini, Rusci, Ichthyol, Styrax, Perubalsam, aufzunehmen, welche jedoch die Eintrocknung bei sehr hoher Dosirung verzögern. Andere feste Substanzen wie Zinkoxyd, Chrysarobin, Quecksilberoxyd, Quecksilberpräcipitat, Jodoform, Jodol, Salicylsäure geben je nach der Dosirung Pastenconsistenz und erhöhen dadurch die eintrocknende Eigenschaft des Linimentes.

Ueber die *Bereitung des Linimentum exsiccans* theilt E. Ghillany[4]) Folgendes mit. Der Traganth wird ohne Anwendung von Pistill mit kaltem Wasser angerührt, die Mischung 1—2 Tage bei Seite gestellt; wenn durch Aufquellen des Traganths eine gleichförmige Masse entstanden ist, fügt man die nöthige Menge Glycerin hinzu und erwärmt eine Stunde im Wasserbade. Die Gefässe, die mit dem Liniment gefüllt sind, müssen gleichfalls längere Zeit im Wasserbade erhitzt werden; in offenen Gefässen verdirbt das Präparat sehr bald, es ist deshalb in gut verschlossenen Gefässen an einem kühlen Orte aufzubewahren.

1) Pharm. Ztg. 1891, 292.
2) Zeitschr. d. allg. Oest. Ap.-V. 1891 durch Pharm. Ztg. 1891, 136.
3) Prag. med. Wochenschr. 1891, 244 durch Pharm. Ztg. 1891, 386.
4) Ztschr. d. allgem. Oest. Ap.-V. 1891, 29, 608.

Olea.

Zubereitung der subcutanen Injectionen mit antiseptischen Oelen; von A. Vicario[1]). 1. Die *Herstellung* der ölhaltigen Lösung geschieht durch einfache Mischung (Eucalyptol-Kreosot, Guajacol-Eucalyptol) oder durch Lösen mit Hülfe des Wasserbades (Eucalyptol-Jodoform-Kreosot, Jodoform-Guajacol mit oder ohne Eucalyptol, Phenol-Jodoform), in welchem Falle man die flüchtige Substanz erst nach erfolgter Lösung der anderen festen Substanzen hinzufügt; die Lösungen, zu deren Herstellung man Olivenöl oder Mandelöl verwenden kann, sollen, wenn nöthig, filtrirt werden. 2. Zur *Sterilisation* der Lösung wird dieselbe in die Pasteur'sche Retorte oder den Pipettenkolben von Chamberland oder einfach in ein enghalsiges Kölbchen gebracht. Der Chamberland'sche Apparat ist der bequemste. Er besteht aus einem Kölbchen mit gebogenem Halse und ausgezogenem Tubus. Man giesst die Mischung hinein, verstopft den Hals mit einem Wattetampon und sterilisirt im Autoklaven bei 120°. 3. *Abfüllen der Flaschen.* Nach beendeter Sterilisation wird die ausgezogene Spitze abgebrochen und die vorher sterilisirten Gefässe mit dem Oele gefüllt, indem man mit der Spitze des Sterilisationsgefässes den Wattepfropfen des Dispensirungsgefässes durchbohrt. — Die am häufigsten in Anwendung kommenden Lösungen sind Kreosot 1 : 15, Eucalyptol 20 bis 40 : 100, sowie folgende Formeln:

Picot'sche Lösung. Guajacol 5, Jodoform 1, Ol. Olivar., Paraff. liquid. ana q. s. ad 100 cc. — *Pignol'sche Lösung.* Eucalyptol 14, Guajacol 5, Jodoform 1, Ol. Amygdal. seu Olivar. q. s. ad 100 cc. — *Morel-Lavallée'sche Lösung.* Eucalyptol 12, Guajacol 5, Jodoform 4, Ol. Olivar. q. s. ad 100 cc.

Letztere Lösung ist mit Jodoform gesättigt; das Eucalyptol unterstützt dessen Löslichkeit und besitzt gleichzeitig die Fähigkeit, das Oel leichtflüssiger und zur Injection geeigneter zu machen, indem es gleichzeitig die Respirationsorgane günstig beeinflusst. Die Lösung wendet Morel-Lavallée gegen Hauttuberculose an, nachdem derselbe gegen Lupus bereits im Jahre 1887 jodoformirtes Oel anzuwenden begonnen hatte. — Für die Kreosotlösung 1 : 15 beträgt die Einzeldosis 15—30 g (?), welche alle 4—6 Tage zu wiederholen ist, worauf nach 30maliger Injection eine Ruhe von 2—4 Wochen zu folgen hat. Für die übrigen Lösungen wechselt die Dosis von 3—12 cc alle 24 Stunden je nach den Umständen.

Zur Darstellung von *Oleum Jecoris Aselli arsenicale* verfährt A. Janssen[2]) wie folgt: Man löst 0,5 g Acid. arsenicos. mit Hülfe eines Körnchens Kaliumcarbonat in 20 g Alkohol absolutus und fügt die filtrirte Lösung zu 1500 g Ol. Jecoris Aselli, welches man so lange auf dem Dampfbade lässt, bis aller Alkohol verdunstet war. Das Oel war vollständig klar und enthielt die

1) Le progrès thérapeutique, Mai 1891 durch Pharm. Ztg. 1891, 322.
2) Pharm. Ztg. 1891, 780.

arsenige Säure vollständig gelöst. Dieses Oel enthält nun in 30 g genau 5 mg arsenige Säure gelöst und kann Kindern $^1/_2$—1 kaffeelöffelweise gegeben werden (natürlich auf ärztliche Verordnung!).

Oleum Jecoris ferratum. W. Stromeyer jun.[1]) weist darauf hin, dass die von E. Dieterich in der Pharm. Centralhalle 1886, No. 11 zu diesem Präparat veröffentlichten Vorschriften eine auffallende Uebereinstimmung mit denjenigen zeigen, welche von C. Bernbeck sowie W. Stromeyer sen. im Jahre 1881 gegeben wurden und im Archiv der Pharmacie 1881 zur Veröffentlichung gelangten, und dass ein entsprechender Hinweis im Dieterich'schen Manual am Platze gewesen wäre.

Neuss[2]) giebt folgende Vorschrift für *Oleum Jecoris ferratum:* 2000 g Ol. Jecoris, 1500 g Spiritus (90%), und 3300 g Liq. Kali caust. Ph. G. II werden in einer geräumigen eisernen oder emaillirten Schaale unter Erwärmen und Umrühren saponificirt, dann noch warm mit einer Mischung von 2700 g Liq. Ferri sesquichlorati Ph. G. II und 5000 g Aq. destill. unter Umrühren versetzt, wobei sich das gebildete Ferr. Ol. Jecor. Asell. als braune Masse abscheidet. Man lässt dieselbe vollständig erkalten, wobei sie butterartig zusammenballt, giesst die wässerige Flüssigkeit ab und wäscht unter Umrühren mit Aq. communis gründlich aus. Hierauf lässt man durch Schräghalten das Wasser möglichst abfliessen und entfernt den Rest, wenn nöthig durch Abdampfen. Nun giesst man etwa das 5fache an Ol. Jecor. Asell. auf, erwärmt so lange, bis die Eisenseife sich gelöst, und ergänzt durch weiteren Zusatz von Ol. Jecor. Asell. das Gewicht auf 27000 g. Das etwa 1% Eisen enthaltende Oel wird nach 8 Tagen filtrirt; eine Verdünnung mit gleichen Theilen Leberthran stellt dasselbe auf den Eisengehalt der modernen Eisenpräparate.

Oleum Jecoris ferro-jodat. stellt man nach Ch. Diete[3]) wie folgt dar: Ferrum pulverat. 4,0, Jodum resubl. 8,2, Aether 70,0 werden geschüttelt, bis die Bildung des Jodeisens vollendet ist. Hierauf erwärmt man auf dem Wasserbade 200 g Leberthran, fügt die ätherische Jodeisenlösung zu, und erwärmt fort, bis keine Aetherdämpfe mehr entweichen; nach dem Erkalten wird filtrirt und in kleine Flaschen aufgefüllt. Zur Dispensation kommen auf je 300 g Ol. Jecoris 10 g des concentrirten Jodeisenleberthrans.

Ozonöl wird nach dem der Firma Dr. Graf & Co. in Berlin ertheilten Patente No. 56392 dargestellt, indem man Ozon bez. ozonisirten Sauerstoff in Oel leitet, welches das Ozon absorbirt. Sämmtliche fetten Oele, sowohl die trocknenden wie die nicht trocknenden, sollen die Eigenschaft zeigen, das Ozon mehr oder weniger zu binden und energisch festzuhalten. Das Ozonöl soll wegen seiner antiseptischen Eigenschaften in der Wundbehandlung, ferner wegen seines hohen Ozongehaltes auch innerlich angewendet werden[4]).

---

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 186. 2) Desgl. 208. 3) Desgl. 217.
4) Desgl. 300.

Pastae.

Pasta cerata. Die von Schleich[1]) empfohlene Wachspasta besteht aus dem durch besonderes Verfahren mischbar gemachten gelben Bienenwachs und bildet eine in Aussehen und Consistenz dem Lanolin ähnliche, jedoch weniger zähe Salbengrundlage, welcher sich verschiedene Arzneikörper, wie Jodoform, Thiol, Ichthyol, Zinkoxyd, Dermatol, Schwefel, Sublimat u. a. gleichmässig inkorporiren lassen. Die Vorzüge dieser Salbengrundlage sollen vornehmlich in ihrer Abwaschbarkeit durch Wasser, ihrer Unzersetzlichkeit, bezw. unveränderten Haltbarkeit und der Entbehrlichmachung antiseptischer Occlusivverbände beruhen; letzteres, weil die Pasta zu einem luftdicht abschliessenden Häutchen auf der Haut eintrocknet. Zur Anwendung werden folgende Mischungen empfohlen:

Sublimat-Wachspasta (0,1 %) als haftendes Desinfectionsmittel für nicht mehr blutende, frische Wunden, Erosionen, Quetschungen, Risse, sowie als Antimykoticum und Antiphlogisticum. *Ichthyol-Wachspasta* (20 %) bei verschiedenen Arten nicht nässender Ekzeme bei Intertrigo, Pruritus, Urticaria; bei Acne des Gesichtes und bei Dermatitis furunculosa. *Schwefel-Wachspasta* (Sulfur. sublim. 3 %) wird dermatologisch zu ähnlichen Zwecken verwendet. *Jodoform-Wachspasta* (10 %) wird als wund- und granulationbildendes Mittel angewandt bei syphilitischen, tuberkulösen und einfachen Ulcerationen, ferner bei Verbrennungen zweiten und dritten Grades; auch dient sie als Deckmittel über primär genähte Wunden verbunden mit einer dünnen Schicht aseptischer Watte. *Dermatol-Wachspasta* (10 %) als kräftig secretionbeschränkendes Wundmittel. *Weisse Präcipitat-Wachspasta* (3 %) anwendbar mit der bekannten specifischen Wirksamkeit des weissen Präcipitates. *Zinkoxyd-Wachspasta* (3 %) als secretionbeschränkendes Wund- und Ekzemmittel. — Die einfache reine Wachspasta ist ein gutes Mittel gegen Verbrennungen ersten und zweiten Grades. Die Bildung einer dünnen, undurchdringlichen Wachsschicht hebt den Brennschmerz unter angenehmer Kühlung fast augenblicklich auf. Dieselbe wird da verwendet, wo einfacher, aseptischer, occlusiver Wundschutz durch den Wachsüberzug erstrebt wird.

Ad. Andrée[2]) giebt folgende Vorschrift zur *Bereitung der Wachspasta:* Gelbes Wachs wird im Dampfbade geschmolzen und unter Zusatz von möglichst wenig Pottaschenlösung mit Wasser emulgirt; nach dem Erkalten und Absitzenlassen lässt sich das äusserst fein vertheilte Wachs leicht durch ein grobes Filter von dem grössten Theil der Flüssigkeit trennen und rasch auswaschen. Etwas Wachsseife geht dabei allerdings verloren. Das zuletzt noch anhaftende Wasser lässt sich leicht durch Carbolwasser oder Sublimatlösung verdrängen, um die Masse zu sterilisiren; man hat dann eine pastenartige Masse, aus fein vertheiltem Wachs und Wasser bestehend, welche sich leicht mit einem Pinsel aufstreichen lässt und durch die Hautwärme, nach Verdunstung des Wassers, zu einem dünnen Wachsüberzuge wird. Jodoform lässt sich mittels eines Glasstabes sehr leicht mit dieser Wachspaste mischen, und der Geruch desselben wird beinahe völlig verdeckt.

1) Deutsch. Med.-Ztg. 1891, No. 98 durch Pharm. Ztg. 1891, 799.
2) Apoth.-Ztg. 1891, 699.

Bassorinpaste. Eine von Elliot[1]) empfohlene neue Grundlage für dermatologische Präparate wird von diesem mit dem Namen Bassorinpaste bezeichnet. Dieselbe wird bereitet aus Traganth, Wasser, Glycerin und Dextrin. Nähere Angaben fehlen.

Pastilli. Tablettae.

Pastillen aus Carbolsäure und Borsäure. Der Firma O. Rademann in Bockenheim ist sub No. 55624 ein Verfahren patentirt worden, nach welchem die durch Erhitzen reiner Carbolsäure entstehenden Dämpfe über gleichfalls erhitzte Borsäure geleitet werden. Das in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangene Dampfgemenge erstarrt zu einem lockeren schneeförmigen Destillate, aus welchem Pastillen hergestellt werden.

Ueber *comprimirte Tabletten* machte F. Goldmann[2]) Mittheilungen. Derselbe hat Tabletten verschiedener Zusammensetzung und verschiedener Herkunft geprüft und sehr nachtheilige Eigenschaften feststellen müssen. Ihre Consistenz war zum grössten Theil eine derartig harte, dass es Mühe kostete, durch Druck der Finger einen Zerfall zu ermöglichen; auch nach mehrstündigem Liegen in Wasser blieb diese harte Beschaffenheit bestehen, so dass ein Zerdrücken mittels Glasstabes nicht leicht gelang. — Rühmend hebt der Verf. hervor die der Kade'schen Oranienapotheke entstammenden Tabletten, welche schon in weniger als 5 Minuten zerbarsteten und zum grössten Theil nach Ablauf einer Minute zerfallen waren. Als Zwischenlagerung und Quellkörper hatten bei diesen Tabletten Milchzucker und Amylum gedient.

Tablettae pectorales argenteae. Ein von M. Hellwig-Berlin in den Handel gebrachte Sorte versilberter Salmiakpastillen zeichnet sich dadurch aus, dass sie neben sehr elegantem gefälligem Aussehen von allen Seiten gegen Anziehen von Feuchtigkeit durch Silber geschützt und in Folge dessen sehr haltbar sind[3]).

Triturate tablets. Mit diesem Namen bezeichnet man in England und Amerika diejenigen Pastillen, welche aus pulverförmigen Mischungen, Befeuchten und nachheriges Formen mittelst des Pastillenstechers hergestellt werden, zum Unterschiede von den in neuerer Zeit mehr in Aufnahme gekommenen comprimirten Tabletten, welche sich zuweilen äusserst schwer lösen und fast wie manche Pillen in ursprünglicher Grösse und Gestalt den Darm wieder verlassen. Die Triturate tablets sind die bei uns in Deutschland von Alters her gebräuchlichen Trochisci. E. S. Anderson[4]) hat die zahlreichen Mittel, welche in Pastillenform gebracht zu werden pflegen, nach den zu deren Bereitung geeignetsten Ingredienzen geordnet und seine Erfahrungen in Pharmaceutical Era niedergelegt. Derselbe unterscheidet:

Verreibungsmittel. 1. Sacchar. alb. plv. 2. Sacchar. Lact. plv. 3. Sacch. Lact. plv. 5 Th., Sacch. alb. plv. 1 Th. 4. Calc. carbon. praec. — *Befeuchtungsmittel.* 1. Alkohol 94 %. 2. Alkohol 22 Th., Aqua 3 Th. 3. Wasser.

1) Therap. Gazette 1891, 192.
2) Pharm. Ztg. 1891, 36, 706.
3) Pharm. Ztg. 1891, 36, 553.
4) durch Pharm. Ztg. 1891, 329.

4. Alcohol. absolut. 5. Alkohol 1 Th., Benzin 3 Th. 6. Alcohol. absolut. 1 Th., Benzin 7 Th. 7. Benzin. 8. Aether. 9. Chloroform. — Aus den einzelnen Klassen der Arzneimittel, welche mit einzelnen verschiedenen Combinationen dieser beiden Ingredienzen zu Pastillen geformt werden, seien nachfolgend die gebräuchlichsten genannt: Klasse A. Verreibungsmittel No. 3. Befeuchtungsmittel No. 2. Acid. arsenicos., Ammon. chlorat., Pulv. Plummeri, Bismut. subnitr., Coffeïn, Cerium oxalic., Cocaïn, Cupr. arsenicos., Digitalin, Pulv. Doweri, Hydrastin, Hyoscyamin, Rad. Ipecac., Eisen-Chinin-Citrat, Ferr. lactic., Morphium, Nitroglycerin, Sem. Strychni, Opium, Physostigmin. salicyl., Chinin, Natr. salicyl., Tartar. stibiat., Veratrin, Zinc. phosphoric. Diese Klasse ist nicht allein die grösste, sondern auch die am leichtesten zu bereitende. Wenn einige der hier aufgeführten Arzneimittel nach dieser Vorschrift zu harte Pastillen geben sollten, so kann man nach Klasse D weichere Pastillen erzielen. — Klasse B. Verreibungsmittel No. 3. Befeuchtungsmittel No. 2. Calomel, Sublimat, Hydrarg. jodat. und bijodat., Hydrarg. oxydat., Lithium carbonic., Acid. salicyl., Salol, Santonin. — Klasse C. Verreibungsmittel No. 2. Befeuchtungsmittel No. 1. Aloïn, Extr. Cannabis Ind., Ergotin, Tinct. Strophanthi und andere narkotische Tincturen, sowie Fluidextracte. — Klasse D. Verreibungsmittel No. 2. Befeuchtungsmittel No. 3. Podophyllin und andere resinöse Substanzen. — Klasse E. Verreibungsmittel No. 1. Befeuchtungsmittel No. 4. Pilocarpin. — Klasse F. Verreibungsmittel No. 1. Befeuchtungsmittel No. 5. Pepsin, sowie auch Sublimat.

Pilulae.

Kobert[1]) bemerkt über *Keratin,* dass die verschiedenen Arten Hornsubstanz (aus Haaren, Hörnern, Nägeln etc.) sämmtlich zahlreiche übereinstimmende Reactionen und Eigenschaften zeigen, ohne mit einander identisch zu sein. Nachdem K. die verschiedenen für Hornsubstanz bekannten Reactionen aufgezählt, bespricht er die Anwendung der Hornpräparate in der Arzneiverordnungslehre.

Für Hornpillen und Hornkapseln kann man folgende Klassen von Substanzen empfehlen: 1) Solche, welche die Magenschleimhäute reizen und zu Erbrechen Veranlassung geben, wie Digitalis- und Scillapräparate, Salicylsäure, Jodeisen etc. — 2) Substanzen, welche die Magensäure neutralisiren oder die Fermente theils niederschlagen, theils unwirksam machen und dadurch die Magenverdauung erschweren würden, wie Bleizucker, Gerbsäuren, AgCl, $HgCl_2$, starke Alkalien etc. — 3) Substanzen, welche die Darmschleimhaut local beeinflussen sollen, aber nicht die des Magens, wie Tannin, Aluminiumsalze etc. — 4) Substanzen, welche die Darmparasiten beeinflussen sollen, und deren theilweise Resorption im Magen die Wirkung auf die Würmer sehr abschwächen und störende Allgemeinerscheinungen veranlassen würden, wie Pelletierin, Extr. Filicis etc.

Salol zum Ueberziehen von Pillen. Da das Salol im Magen unlöslich ist und sich erst im Darme unter Einwirkung der alkalischen Säfte desselben löst, empfiehlt Ceppi diejenigen Pillen, deren Wirkung auf den Darm beabsichtigt wird, mit Salol zu überziehen. Zu diesem Zwecke hat Yvon im Progrès médical vorgeschlagen, die Pillen bis zur Erzielung einer hinlänglich dicken Schicht mit einer Lösung aus 4 Th. Salol und 1 Th. Tannin in 20 Th. Aether zu überziehen. — Ein praktischer Vorschlag ist dies sicherlich nicht, denn einmal kann das krystallinische Salol

1) Fortschritte der Medicin 8, 400—401, 441—443.

einen vollständigen Ueberzug nicht bilden, wie das colloïdale Keratin und zweitens liegt gar keine Ursache vor, das Keratin, welches allen Anforderungen gerecht wird und dabei den Vorzug hat, ein völlig indifferentes Mittel zu sein, durch einen Körper zu ersetzen, von welchem erwiesen ist, dass er durch seine Spaltung in Salicylsäure und die höchst intensiv wirkende Carbolsäure selbst da, wo seine Anwendung indicirt ist, mit Vorsicht gebraucht werden muss [1]).

Pillen aus Calcaria chlorata. Da bei Herstellung derartiger Pillen jede Spur Säure ängstlich vermieden werden muss, so empfiehlt Durieu [2]), den zuvor getrockneten Chlorkalk mit Vaselin (gleiche Theile) und Altheepulver anzustossen.

Pillen mit Bals. Peruvianum. lassen sich am besten mittels Magnesia usta (4 g auf 3 g Balsam) herstellen. [3])

Pillen mit Extract Canabis indic. stellt man am besten so dar, dass man die vorgeschriebene Menge Extract im Pillenmörser auf dem Dampfapparat von Feuchtigkeit möglichst befreit und dann mit grob gepulvertem Zucker abreibt. Das so erhaltene Pulver lässt sich leicht mit den übrigen Substanzen zur Pillenmasse verarbeiten [4]).

Pilulae Ferri Blaudii; Vorschrift nach G. Siboni [5]). 240 g kryst. Eisenoxydulsulfat und 100 g Glykose werden unter Erwärmen auf dem Dampfapparate in 240 g destill. Wasser gelöst, die Lösung nach einigem Abkühlen allmälig unter beständigem Umrühren mit 200 g Natriumbicarbonat versetzt, das Gemisch auf etwa 400 g abgedampft, der Rückstand noch mit wenig Natriumbicarbonat versetzt und aus der Masse 1000 Pillen gerollt, welche man bei gelinder Wärme trocknen lässt und dabei in gepulvertem Natriumbicarbonat rollt. Jede Pille enthält 10 cg Ferrocarbonat.

Pilulae Kreosoti; Vorschrift nach V. Tobisch [6]). 1 Th. Kreosot wird mit 2 Th. Pulv. Rad. Liquiritiae crudae (nicht decorticatae) innig gemischt und auf einige Minuten bei Seite gestellt. Dann wird das durchgefeuchtete Pulver mit destillirtem Wasser — auf 1 g Kreosot circa 3 Tropfen — zu einer plastischen Masse angestossen. — Wie der Pharm. Ztg. mitgetheilt wurde, erhält man auf diese Weise allerdings ohne jeden weiteren Zusatz von Bindemitteln eine plastische Masse, jedoch leidet dieselbe an demselben Uebelstande wie andere Kreosotpillenmassen, indem beim Ausrollen das Kreosot sich sehr leicht wieder herausdrückt.

Zum *Keratiniren von Kreosotpillen* empfiehlt Kleyer [7]) folgendes Verfahren: Kreosot, Cera alb. ana 0,5, Pulv. Liq. q. s. f. pilul. X. Kreosot und Cera alb. müssen durch Erwärmen gemischt werden. Bei kleinen Mengen Kreosot mischt man gleiche Theile Ol. Cacao pulv. und Rad. Liquirit. pulv. und stösst mit Ungt. cereum zur Pillenmasse an. Wasser ist bei Keratinpillen zu vermeiden. Die so erhaltenen Pillen werden zunächst mit einem dünnen Ueberzug von Ol. Cacao versehen und dann wiederholt mit Kerat. acet. überzogen.

Partalides [8]) stellt *Kreosotpillen* in der Weise her, dass er das Kreosot zu halb erkaltetem geschmolzenen Wachs unter tüchtigem Rühren hinzumischt und die Masse sodann mit Althee und Süssholzpulver sowie mit den übrigen vorgeschriebenen Ingredienzien versetzt.

Zum *Formen von Pillen aus Unguent. hydrarg. zum innern Gebrauch*

1) Pharm. Ztg. 1891, 652. 2) Journ. de Ph. et de Ch. 1891, I. 280. 3) Apoth.-Ztg. 1891, 683. 4) Prager Rundschau durch Pharm. Centralb. 1891, 129. 5) Journ. de Pharm. d'Anvers 1891, 300. 6) Zeitschr. d. allg. Oesterr. Ap.-Ver. 1891, 407. 7) Pharm. Ztg. 1891. 8) ebenda 781.

wird von Ed. Ghillany[1]) folgende Formel vorgeschlagen: Unguent. hydrarg. 3,0, Sacchar. lact. plv. 6,0; m. f. l. a. pilulae No. 100; consperg. pulv. sacchar. lact.

Pilulae laxantes. Zur Bereitung von Abführpillen ohne Anwendung von Aloë oder Resina Jalapae, giebt H. Hager[2]) folgende Vorschriften: *Pilulae laxantes vendibiles.* Extr. fol. Sennae 10,0; Radic. Rhei plv. 15,0; Sapo medicat. 5,0; F. pil. No. 200, mit Lycopodium zu bestreuen; Tagesdosis 15 Stück. — *Pilulae laxantes cum Rheo.* Extract. Rhei correct. sicc.; Rad. Rhei plv.; Sapo medicat. ana 10,0; F. pil. 200, mit Lign. santal. rubr. od. Bol. rubra zu bestreuen; Tagesdosis 15 Stück. — Zur Bereitung des *Sennaextractes* werden grob gepulverte Sennesblätter mit der sechsfachen Menge kochenden Wassers übergossen, einen Tag stehen gelassen und dann mit Wasser von 70—80° durch Percolation ausgezogen. Die Colatur wird in ein dickes Extract übergeführt. Man kann das Präparat auch nach der im Hager'schen Manuale pharm. gegebenen Vorschrift darstellen. — Für die Darstellung des *Extract. Rhei correctum* wird folgende Vorschrift gegeben: 100 Th. grob gepulverter Rhabarberwurzel werden mit einer Lösung von 2 Th. Kalihydrat in 6 Th. Wasser und mit einer Mischung von 20 Th. Weingeist (90 %) und 300 Th. Wasser übergossen und in einem geschlossenen Glas- oder Porzellangefässe bei 25—35° C. 24 St. macerirt. Nach dem Auspressen wird der Rückstand mit einer Mischung aus 100 Th. Weingeist und 150 Th. Wasser nochmals 24 St. macerirt und gepresst. Die zweite Colatur wird zur Sirupdicke eingedampft, dann mit der ersten Colatur gemischt und durch Abdampfen (bei 60—70°) in ein trockenes Extract verwandelt.

Sapones.

Ueber *medicamentöse Seifen;* von F. Buzzi. Derselbe empfiehlt Seifen in flüssiger und Salbenform. Da manche medicamentöse Stoffe sich mit alkalischen Seifen zersetzen, anderseits die Wirkung überfetteter Seifen auf die Epidermis oft nicht energisch genug ist, so empfiehlt Buzzi neben alkalischen und überfetteten Seifen eine vollständig neutrale flüssige Seife, welche von A. Keysser nach folgendem Verfahren dargestellt wurde. Aus Olivenöl und Soda hergestellte Natronseife wurde durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt, die sich ausscheidenden Fettsäuren gesammelt und mit Wasser gewaschen und darauf genau mit Natronlauge neutralisirt. Um die gewünschte Consistenz zu erhalten, bezw. um ein Festwerden der Seife zu verhindern, wurde etwas reines Glycerin zugefügt. — Das ist die Buzzi'sche *neutrale flüssige Grundseife.* In einer solchen Seife liessen sich die meisten der in Frage kommenden Medicamente, ohne oder mit geringen Zusätzen von Lösungsmitteln, auflösen. Für die Einwirkung fester unlöslicher Körper, wie Schwefel etc., wird aus der flüssigen Seife durch Abdampfen bis zur Salbenconsistenz eine *neutrale Salbenseife* (Sapo unguinosus neutralis) hergestellt. Für die Fälle, in denen schärfere Alkalieinwirkung auf die Epidermis gewünscht wird, empfiehlt Buzzi die *alkalischen Grundseifen.* Dieselben werden aus den beiden Grundseifen durch Zusatz von kohlensaurem Kali (4 %) hergestellt. Die alkalische Salbenseife dieser Vorschrift hat vor den verschiedenen gewöhnlichen Handelsseifen

---

1) Ztschr. d. allgem. österr. Apoth.-Ver. 1891, 29, 582. 2) Ztschr. d. allgem. österr. Apoth.-V. 1891, 29, 609.

den Vorzug des gleichmässigen Alkaligehaltes. Ausserdem hat Buzzi, wie gesagt, auch sogenannte *überfettete Seifen* dargestellt, sowohl in flüssiger, als auch in Salbenform. Während Unna bekanntlich zur Darstellung seiner überfetteten Grundseife einen Ueberschuss von Oel anwenden lässt, hat Buzzi die mildernde Wirkung des Oeles durch die des Lanolins zu ersetzen gestrebt. Er nimmt keinen Anstoss daran, dass Lanolin sich überhaupt nicht verseife, da es einerseits mechanisch die Haut gegen gewaltsame Einwirkung der Seifen schütze, andererseits durch sein leichtes Eindringen in die Haut die Resorption medicamentöser Stoffe begünstige. Die flüssige überfettete Grundseife enthält 3 bis 4 % Lanolin in Emulsion. Die weiche überfettete Grundseife besteht aus 90 Theilen Sap. unguinos. neutral. und 10 Theilen Lanolin. Ein grosser Vortheil in der Anwendung dieser Seifen in flüssiger und in Salbenform, gegenüber der Verwendung fester Stückseifen liegt in der bei den ersteren verhältnissmässig leichten genauen Dosirung. Buzzi hat eine ganze Reihe von medicamentösen Stoffen auf ihre Anwendungsfähigkeit in Verbindung mit den vorstehend angegebenen Seifen untersucht. Näheres darüber in Apoth.-Ztg. 1891, 667.

Sirupi.

„Syrupus" oder „Sirupus"? Ed. Schaer[1]) kommt zu dem Ergebniss, dass zweifellos „Sirupus" zu schreiben ist.

Ueber die *Darstellung der Sirupe nach dem Deutschen Arzneibuch*[2]). In dieser Mittheilung wird darauf hingewiesen, dass diejenigen Sirupe, bei welchen die zu verwendende Zuckermenge von der Menge des erhaltenen Filtrats und nicht von der Menge der verwendeten Substanz abhängig gemacht wird (Sir. Althae, Amygdalarum, Aurant. cort., Cinnamomi, Ipecacuanhae, Menthae, Rhei, Senegae, Sennae) insofern eine Verschiedenheit in der Vorschrift aufweisen, als für das Mischungsverhältniss von Filtrat und Zucker, welches bei den ersten 8 Sirupen 3 : 2 ist, die verschiedensten Multipla 60 : 40, 12 : 8, 6 : 4, 120 : 80 angegeben sind. Besser wäre gesagt worden: 2 Th. des Filtrats geben mit 3 Th. Zucker 5 Theile Sirup. Bei Sirupus Sennae — als alleiniger Ausnahme oben genannter Sirupe — ist wie bei den Fruchtsäften das Verhältniss 13 : 7 (der grösseren Haltbarkeit wegen im Sommer) gewählt worden.

Die Ansicht von Diehl[3]), dass die bei Befolgung der Vorschrift des Arzneibuches erhaltene Colatur auf 7 Th. einzudampfen und das Filtrat mit 13 Th. Zucker zu versetzen sei und dass das Arzneibuch das Eindampfen ausdrücklich hätte vorschreiben müssen, findet durch die obenstehende Mittheilung ihre Aufklärung insofern, als durch die angegebenen Zahlen 13 : 7 nur das Verhältniss von Filtrat und Zucker ausgedrückt werden soll.

---

1) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 335. 2) Pharm. Ztg. 1891, 36, 255. 3) ebenda 401.

Um *Sirupe vor dem Verderben zu schützen,* schlägt der British and Colonial Druggist [1]) folgendes Verfahren vor: Der filtrirte Sirup wird möglichst heiss in Flaschen von höchstens 150 cc Inhalt gefüllt, welche vorher durch Erhitzen auf 150° sterilisirt sind. Hierauf bringt man kleine Scheiben Fliesspapier von der Weite des Flaschenhalses in die Oeffnung der bis $^1/_2$ cm unterhalb des Randes angefüllten Flasche. Der heisse Sirup durchdringt das Fliesspapier und krystallisirt oberhalb desselben in Folge der Verdunstung des Lösungsmittels aus. Die sich abscheidende Zuckermenge führt einen hermetischen Verschluss herbei, welcher den Korkverschluss an Sicherheit übertreffen soll.

Sirupus Ferri jodati. Th. Salzer [2]) beobachtete wiederholt, dass der nach Vorschrift der Pharm. Germ. III. frisch bereitete Saft alsbald eine röthlichgelbe Färbung annahm. Die Ursache ist nicht etwa durch eine Verunreinigung des Zuckers, Eisens oder Jods begründet, sondern rührt daher, dass nicht erwärmt wird. Die unter Ausschluss von Erwärmung bereitete concentrirte wässerige Eisenjodürlösung färbt sich, wenn der Luftzutritt nicht vollständig verhindert wird, auf der Oberfläche dunkelkirschroth; diese Farbe theilt sich schliesslich der ganzen Flüssigkeit mit, verschwindet aber allmälig wieder, indem ein dunkel gefärbter Niederschlag entsteht. Das Filtrat ist hellgelb gefärbt und verhält sich in jeder Hinsicht wie eine gewöhnliche Oxyd enthaltende Eisenjodürlösung, welche sich bei fernerem Luftzutritt nicht mehr roth, sondern nur dunkler gelb färbt. Ganz ähnlich, nur weniger auffällig verhält sich die mit Zuckersaft vermischte, also verdünnte Eisenjodürlösung, wenn sie nicht erwärmt wird. Nach Salzer scheint der Niederschlag aus einem Eisenoxyjodid zu bestehen, welches durch Weingeist zerlegt wird in rothes Eisenhydroxyd und in Jodwasserstoffsäure. Die saure Lösung giebt nämlich mit Silberlösung einen Niederschlag, welcher in verdünntem Ammoniak so gut wie unlöslich ist.

L. Buttin [3]) erhält auf bekannte Weise aus 8 g Jod, 3 g Eisen, 30 g Wasser und so viel Sirup. simplex, dass das Gesammtgewicht 100 beträgt, einen Jodeisensirup mit 10 % Jodeisen, zur besseren Haltbarkeit wird empfohlen 0,2 % Citronensäure zuzufügen.

Stili.

Zinkchloridstifte. M. Decker [4]) empfiehlt zur Anfertigung das geschmolzene Zinc. chlorat. in einer gleichmässigen Glasröhre in der gewünschten Höhe aufzusaugen. Alsdann verschliesst man mit dem Finger das offene Ende der Röhre und lässt erkalten. Ist dies geschehen, so führt man einen Glasstab in die Röhre und erhitzt vorsichtig und gleichmässig in einer Flamme derart, dass nur die äusserste Schicht des Inhalts zum Schmelzen kommt,

1) durch Pharm. Ztg. 1891, 337. 2) Pharm. Ztg. 1891, 36, 621.
3) Schweiz. Wochenschr. f. Ph. 1891, 170. 4) Apoth.-Ztg. 1891.

legt die Röhre auf einen kalten Körper und schiebt schnell, aber vorsichtig den Stift aus. Ist er wieder vollständig erkaltet, so befestigt man ein Ende in einem kleinen Stückchen Glasröhre und hebt das Ganze in trockenem, gut verschliessbarem Glase auf.

Eine andere Vorschrift [1]) lautet: 3 Th. Kaliumnitrat, 1 Th. Kaliumchlorat und 6 Th. Zinkchlorid werden gepulvert und zusammengerieben, bis sie die Consistenz einer Pillenmasse angenommen haben. Hierauf rollt man die Masse zu Stäbchen, welche bald hart werden und die man in Stanniol wickeln oder in Reagensgläsern aufbewahren kann.

Schäffer [2]) empfiehlt die folgende von Dumontpallier gegebene Vorschrift zur Bereitung von *Chlorzinkstiften:* Man verreibe 10 g trockenes Chlorzink im Mörser zu Staub und tröpfele unter Umrühren soviel Wasser hinzu, bis ein sirupartiger Brei entsteht. Zu diesem Brei setze man allmälig unter beständigem Verreiben 20 g Roggenmehl. Die ganze Masse hat jetzt eine kittähnliche Consistenz angenommen und enthält etwa 33 % Chlorzink. Etwa 4 g dieser Masse werden jetzt auf dem Pillenbrett zu einem Stäbchen gerollt, welches man etwa 15 cm lang und 4 bis 6 mm dick macht; ihre Härtung geschieht im Exsiccator über Schwefelsäure und dauert 3—4 Tage. Auch die weitere Aufbewahrung muss im Exsiccator erfolgen. Eine etwas bequemere Aufbewahrung ist die in Aether; man muss jedoch die Vorsicht beobachten, dass man den Aether mit Chlorzink sättigt (wozu nur eine kleine Menge des Salzes nothwendig ist), weil sonst der Aether einen Theil des Chlorzinks aus den Stäbchen herauszieht. Die Sprödigkeit der Stifte beseitigt man am besten dadurch, dass man zu der Kittmasse eine geringe Menge gelösten Traganth hinzufügt.

Suppositoria.

Glycerin-Suppositorien. Eine zusammengeschmolzene Mischung von Lanolin 2 g, Ol. Cacao und Cera alba ana 1 g mit 2 g Glycerin gemischt und nach dem Ausgiessen in den Formen schnell abgekühlt, soll nach Balland [3]) brauchbare Glycerinzäpfchen liefern.

Die sog. *Glycerintorpedos,* welche seit einiger Zeit eine Wiener Firma in Pappetuis in den Handel bringt, bestehen aus einem Glycerin, welches 20 % Wasser enthält, und aus Seife. Da aber nur ein concentrirtes Glycerin auf den Stuhl wirkt und bereits ein Glycerin mit 10 % Wasser wirkungslos ist, so kommt dort nur die Seife zur Wirkung. Zu den in der Helfenberger Fabrik hergestellten Glycerinsuppositorien wird nur ein Glycerin von 30° verwendet. Ein Nachtheil davon ist allerdings ihre hierdurch bedingte Wasseranziehungskraft. Sie werden, wenn man sie nicht in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt, feucht.

---

1) Pharm. Centralh. durch Pharm. Ztg. 1891, 363. 2) Pharm. Centralh. 1891, 273. 3) durch Pharm. Ztg. 1891, 154.

Ihr Vorzug besteht aber dafür darin, dass sie ausserordentlich rasch wirken. Am meisten gebraucht sind die seifenhaltigen Glycerinzäpfchen, am wenigsten die mit Glycerin gefüllten Hohlsuppositorien und in der Mitte steht die Sorte B, welche durch Emulgiren von Cacaoöl mit Glycerin gewonnen wird [1]).

Tincturae.

Zur *Herstellung von Tincturen* wie Tinctura Jodi und Tincturen aus Harzen und Gummiharzen empfiehlt M. L. Vauthier [2]) die Methode des Aufhängens der aufzulösenden oder auszulaugenden Substanz in der betreffenden Flüssigkeit, eine Methode, die bei uns insbesondere zur Bereitung von Mucilag. Gummi arabic. und dergleichen schon recht gebräuchlich ist. Vauthier benutzte für diesen Zweck eine weithalsige Flasche, in deren Hals er einen Becher mit durchlöchertem Boden einhängte, die mit übergreifender Glaskappe verschlossen wurde.

E. Dieterich [3]) hat bei einer stattlichen Reihe von *Tincturen das spec. Gewicht, den Trockenrückstand, Aschegehalt, die Säurezahl und den Gehalt an Alkaloïden* bestimmt. Die Resultate der Analysen sind in einer Tabelle zusammengestellt.

Tinctura Colchici. Da das active Princip der Colchicumsamen erwiesenermaassen vorwiegend in den Schalen seinen Sitz hat, so ist es erklärlich, dass bei der Härte derselben das Maass der Zerkleinerung auf die grössere oder geringere Extractionsfähigkeit einen erheblichen Einfluss ausübt. Interessant ist ein Versuch, welchen R. A. Cripps [4]) mit unzerkleinertem Samen und gepulvertem Samen (Sieb 20 der Brit. Pharm.) anstellte und welcher ergab, dass der Gehalt der Tinctur an festen Substanzen überhaupt (0,52 % zu 1,5 %), sowie auch an Colchicin und Colchiceïn (0,028 % zu 0,084 %) bei Verwendung unzerkleinerter Samen grade dreimal geringer war, als bei Verwendung der gepulverten Samen.

Tinctura Ferri formicici. Zur Darstellung von ameisensaurer Eisentinctur giebt M. Rozsnyai [5]) Vorschriften.

Tinct. haemostyptica hat H. Fritsch [6]) (Therap. Monatsh.) mit gutem Erfolge bei zu starken Menstruationen angewandt. Dieselbe wird von Denzel dargestellt auf Grundlage folgender von Fritsch gegebener Dekoktvorschrift: Secal. cornut. pulv. 10.0, Acid. sulfuric. 2.0, Aq. fervidae 500,0, coq. ad. reman. 182, ne cola — adde Alkohol 20, Sir. Cinnam. 30. M.D.S. Umgeschüttelt dreimal tägl. 2 Essl. voll.

Tinctura Hyoscyami. R. Wright und E. H. Farr [7]) empfehlen bei Bereitung dieser Tinctur die Verwendung von 50%igem Alkohol.

Tinctura Jodi. Dorvault sowohl als auch Andouard betonen, dass sich bei älterer Tinctur neben Jodwasserstoffsäure Jodäther

---

1) Geschäftsber. von E. Dieterich 1891. 2) Rép. de Pharm. durch Apoth.-Ztg. 1891, 290. 3) Helfenb. Annal. 1890, 89. 4) Pharm. Journ. and Transact. durch Pharm. Ztg. 1891, 742. 5) Pharm. Ztg. 1891, 361. 6) Therap. Monatsh. durch Apoth.-Ztg. 1891, 86. 7) Pharm. Ztg. 1891, 543.

bildet und man deshalb immer nur eine geringe Quantität Tinctur und diese in der Kälte darstellen solle. M. Benoit[1]) geht von der Ansicht aus, dass diejenige Jodtinctur die beste sei, die am ehesten auf der Haut ihren Zweck erfülle. Gerade alte Jodtinctur rufe directe, schmerzhafte Empfindung hervor, während die in der Kälte bereitete mehrmals der Haut aufgepinselt werden muss, um denselben therapeutischen Effect zu erzielen. Hieraus schliesst er, dass man eher die Bildung der Jodwasserstoffsäure hervorrufen, als sie vermeiden solle und schlägt deshalb vor, die Jodtinctur über dem Dampfbade darzustellen. Natürlich dürfe man die Flüssigkeit nicht über die stattgehabte völlige Lösung hinaus erwärmen. Einen Zusatz von Jodkali zur Beförderung der Lösung verwirft Verfasser.

Tinctura Kolae[2]). Sem. Kolae plv. gr. 1 Th., Spiritus 60 %ig. 5 Th.

Ueber *Tinctura Moschi;* von M. van der Voorst[3]).

Unguenta.

Gelatole. Unter dem Namen Gelatole-Emulsions bringt die Firma Johnson & Johnson in New-York eine Art neuerer Präparate in den Handel. Diese Salbenform wird als eine wesentliche Verbesserung der Salbenkörper geschildert. Augenscheinlich sind dieselben eine unter Verwendung von Gelatine hergestellte Emulsionsform, welcher einzuverleiben dem Fabrikanten, einem Prospecte zufolge, bis jetzt nachstehende Medicamente gelungen sind: Atropin, Belladonna, Borax, Boroglycerin, Cocaïn, Camphor, Phenol, Glycerin, Hydrastin, Jodoform, Bleiglätte, Opium, Bleiacetat, Menthol, Hydrarg. jodat., Resorcin, Hamamelis virgin., Zinkoxyd und Zinksulfat. Das *Glycerin-Gelatol* z. B. soll 95 % Glycerin in gebundener Form enthalten. Dasselbe bildet eine nicht schmierende, helle Flüssigkeit mit einem darin suspendirten bräunlichen und flockigen Niederschlag. Das Glycerin-Gelatol riecht und schmeckt nach Fettsäuren, hinterlässt auf Papier Fettflecke und mischt sich, auf die Haut verrieben, bei nachfolgendem Abwaschen mit Wasser nicht mit diesem. Zum Zwecke des Einträufelns in Auge, Nase und Ohr oder zur Verwendung als Klystier sind den Tuben, in welchen die Gelatole in den Handel kommen, aufschraubbare Ansätze beigegeben[4]).

Lucilline wird ein neues Vaselinpräparat genannt, welches von Philadelphia aus in den Handel kommt. Dasselbe ist eine durchscheinende, völlig homogene, geruchlose Salbe von blasser Bernsteinfarbe. Es ist kein zusammengeschmolzenes Präparat[5]).

Salben-Vehikel. A. Peters[6]) sprach sich dahin aus, dass bei äusserlicher Application von Jodkalium in Salbenform auf die

---

1) L'Union pharm. 1891, 145. 2) Pharm. Ztg. 1891, 337.
3) Pharm. Journ. and Transact. 1891, 89; Pharm. Ztg. 1891, 531.
4) Pharm. Ztg. 1891, 240. 5) Pharm. Ztg. 1891, 15. 6) Centralbl. f. klin. Med. 1890, No. 51.

Haut, gleichviel ob Fett, Vaselin oder Lanolin benutzt werde, mit Sicherheit eine wenn auch geringe Menge Jod dem Kreislauf einverleibt wird. — Im Widerspruch hierzu stehen die Untersuchungen von Adam und Schönmacher [1]), welche mit Vaselin absolut negative Resultate erzielt haben. Hunde, denen 2 g Strychninnitrat in Fettsalbe applicirt wurden, starben nach 12 Minuten, während bei Vaselinsalben keinerlei Einfluss auf das Wohlbefinden der Thiere constatirt werden konnte.

Ueber die *Aufnahme der Heilmittel in Salbenform durch die Haut, mit besonderer Berücksichtigung des Schweinefettes, Vaselins und Lanolins*; von Guinard und Bouret [2]).

Unguentum diachylon. A. H. [3]) weist darauf hin, dass die ursprüngliche Darstellungsvorschrift (Kochen von 1 Th. Bleiglätte mit 4 Th. Olivenöl unter Wasserzusatz, Auswaschen des Glycerins nach eingetretener Salbenconsistenz, Verdampfen des Wassers und Agitiren) als die beste Darstellungsmethode anzusehen ist.

Unguentum Glycerini. Um schnell Glycerinsalbe herzustellen, erhitzt man nach J. Anselmier [4]) 80 g Glycerin bis fast zum Sieden und trägt dann sofort 5 g Stärke, die mit 15 g lauwarmen Wassers angerührt ist, ein; das Ganze wird so lange gerührt, bis eine durchscheinende Masse entstanden ist.

Unguentum Hydrargyri cinereum. Zur schnellen Bereitung dieser Salbe war von Passérieux ein Zusatz von Sauerstoffwasser (10%ig. Wasserstoffsuperoxyd) empfohlen worden. Man sollte die ganze Quecksilbermenge mit ein wenig Fett anreiben und dann Sauerstoffwasser tropfenweise zusetzen. Ph. Holzknecht [5]) hat die Methode versucht und vorzüglich gefunden. Für 100 g Metall genügen 15 Tropfen der Wasserstoffsuperoxydlösung. Die so bereitete Salbe entspricht den strengsten Anforderungen; die Methode dürfte sich besonders zur Darstellung der Salbe im Kleinen eignen.

Unguentum Kalii jodati. M. Raes [6]) empfiehlt zur Herstellung von Jodkalisalben concentrirte Glycerinlösungen des Salzes, mit denen sich nicht nur Adeps, sondern auch Vaselin und Ungt. Paraffin. leicht und gut mischen lassen. Eine Lösung gepulverten Jodkalis in 2 Theilen Glycerin soll sich in gelbem Glase lange Zeit unzersetzt aufbewahren lassen.

Unguentum Lanolini. Das Zusammenschmelzen des Lanolins mit Fett oder Oel, um demselben Salbenconsistenz zu verleihen, verwirft Paschkis [7]), da diese Substanzen dem Ranzigwerden ausgesetzt sind. Als unveränderliche Salbengrundlage mit der Bezeichnung „Unguentum Lanolini" empfiehlt P. daher folgende Mischung: Lanolin anhydr. 65 Th., Paraffin. liquid. 30 Th., Ceresin 5 Th., Aq. dest. 30 Th.

Zur *Haltbarkeit der Lanolinsalben.* Im Jahre 1889 empfahl H. Helbing [8]) unter der Bezeichnung Unguent. Lanolini als Salbenbasis ein Gemisch von Lanolin. anhydric. 65, Paraffin. liquid. 30, Ceresin 5, Aq. destill. 30, oder eine ex temp. zu bereitende Mischung von Lanolin. 65, Ungt. Paraffin. oder Vaselin. 35. Die zu der erwähnten Zeit bereiteten Salbengemische mit

---

1) Rép. de Pharm. 1891, 14. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1891, 429—440; Apoth.-Ztg. 1891, 711. 3) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 357. 4) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 200. 5) durch Pharm. Centralh. 1891, 70. 6) durch Apoth.-Ztg. 1891, 564. 7) durch Pharm. Ztg. 1891, 448. 8) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1891, 128.

oben beschriebener Basis und Hydrargyr. ppt. alb. bezgl. Hydrarg. bijodat. haben sich 15 Monate hindurch tadellos erhalten, so dass Verfasser die besprochene Salbenbasis zu therapeutischen Zwecken empfehlen kann.

Unguentum Paraffini. Das deutsche Arzneibuch hat eine besondere Prüfung der Paraffinsalbe nicht vorgeschrieben, offenbar soll dieselbe aber den Anforderungen entsprechen, welche an das feste und flüssige Paraffin bezüglich der Reinheit gestellt werden. G. Vulpius [1]) fand unter der Bezeichnung Ungt. Paraffini Pharm. Germ. III. eine minderwerthige Waare, welche die Neutralitätsprobe aushielt und das verlangte spec. Gewicht besass, während bei der Probe mittels Schwefelsäure letztere dunkelgelb erschien.

In Blechbüchsen bezogenes Unguentum Paraffini zeigte sich nach einer Mittheilung [3]) theilweise grau gefärbt und zwar nicht nur in den der Büchsenwand unmittelbar anliegenden Schichten, sondern auch nach dem Innern zu. Die Verunreinigung erwies sich als *Zinnoxydul.*

Vina.

Vinum Centaurii minoris. 50 g Herb. Centaur. minor. und 10 g Cort. Aurant. werden mit 1000 g Weisswein oder noch besser Xereswein 8 Tage lang macerirt, ausgepresst und die Colatur nach mehrtägigem Stehen filtrirt.

Vinum Chinae. Einen klarbleibenden Chinawein bereitet E. Dieterich [4]) wie folgt: 90 g Cort. Chinae werden mit 140 Spiritus und 400 destill. Wasser 8 Tage macerirt; man quellt dann 1 g Gelatine in 20 g Wasser auf, löst durch Erwärmen und setzt die Lösung obigem Tincturenansatz und, wenn dieses geschehen, 0,09 Chininhydrochlorid zu. Man lässt noch 8 Tage an einem kühlen Orte stehen, presst dann aus, lässt die Colatur abermals 2 Tage kalt stehen und filtrirt schliesslich. Wird ein Zusatz von gerösteten Cacaobohnen gewünscht, so macerirt man diese zugleich mit der Chinarinde.

E. [5]) theilt mit, dass, nachdem er auf ein Liter colirten oder frisch gemischten Chinaweins 6 bis 8 Corollen von Malva arbor. zusetzt, nach 12stündigem Stehen der Wein nicht nur wunderschöne Farbe und angenehmen Geschmack angenommen hatte, sondern auch völlig klar blieb.

Vinum Chinae ferratum. M. Rozsnyai [6]) ist der Ansicht, dass der von Dieterich vorgeschriebene Zusatz von 1 % Gelatine zur Ausfällung des Gerbstoffes im Wein zu hoch gegriffen sei. An und für sich würde dieser Ueberschuss nicht nachtheilig sein, wenn Gelatine nicht mit Eisenoxydsalzen in gleicher Weise wie mit Gerbsäure Niederschläge bildete. Diesem Uebelstande will

1) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 332. 2) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 144. 3) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1891. 4) Pharm. Centralh. 1891, 557. 5) Pharm. Ztg. 1891, 36, 669. 6) Pharm. Post 1891, 13; Pharm. Ztg. 1891, 24.

R. dadurch abgeholfen wissen, dass er vorschlägt, den Gelatinezusatz nach dem jeweilig zu ermittelnden Gerbstoffgehalt des zur Verwendung kommenden Weines genau zu bemessen. R. giebt an, dass nach E. Dieterich's Vorschrift (Pharm. Man. 1890, p. 464) bereiteter China-Eisenwein nach seinen Ermittelungen nur Spuren von Eisen enthalte. Der von ihm geführte Nachweis leidet nach Ansicht der Pharm. Ztg. an dem Mangel, dass er an dem Weine selbst, wo organische Substanzen die Reaction verhindern können, vorgenommen wurde, und nicht im Veraschungsrückstande, wie dies, wenigstens als Controlversuch, wohl hätte erwartet werden können.

Vinum Chinae Laroche wird nach der Ph. Ztschft. Russl. [1]) wie folgt bereitet: 50 g grob gepulverte Cort. Chinae succirubr. javanic. werden bei 100° C. ½ Stunde lang mit 1000 Wasser digerirt, dann colirt. Den Rindenrückstand extrahirt man durch Verdrängen mit 1000 g spanischem (Malaga)-Wein, dann mit 500 g 50 %igem Weingeist und verdrängt letzteren mit Wasser. Die vereinigten Colaturen werden nach 12 stündiger Ruhe filtrirt und im Filtrate 800 g Zucker in der Wärme gelöst. — *Vin. Chin. Laroche ferrat.* wird bereitet durch Lösen von 1 Th. Ferr. pyrophosphoric. c. Ammon. citric. in 1000 Th. dieses Weines.

Vinum Kolae [2]). Sem. Kolae plv. gr. 6, Spirit. 60 %ig. 12, Süsswein 100.

Pepsine und Pepsinweine. Es wird von Bach [3]) darauf hingewiesen, dass ein Pepsin, welches in Wein und Wasser vollständig und klar löslich ist, diese Eigenschaft nicht zeigt gegenüber der Glycerin-Salzsäuremischung bei der Darstellung von Pepsinwein nach Vorschrift des deutschen Arzneibuches. Auch die Filtration der Pepsinlösung ist wenig zweckmässig, da das Wenige, welches in Lösung übergegangen ist, schliesslich im Filter aufgesaugt bleibt, während das Ungelöste auf dem Filter zurückbleibt. Verfasser empfiehlt deshalb folgendermaassen zu verfahren: 24 Th. Pepsin reibt man mit einem Gemisch von je 24 Th. Glycerin und Wasser und 3 Th. Salzsäure gut an, schwenkt mit dem nöthigen Sherry diese Mischung hinein, fügt weissen Sirup und Pommeranzentinctur hinzu und filtrirt nach 8 Tagen.

Die Vorschrift des Deutschen Arzneibuches liefert einen sehr haltbaren und vorzüglich schmeckenden Pepsinwein; dagegen bietet die Filtration der concentrirten Pepsinlösung sehr grosse Schwierigkeiten. H. Müller [4]) verfährt in der Weise, dass er nach 8tägigem Stehen der Pepsinmischung diese direct mit Sirup, Tinctur und Sherry mischt, einige Tage absetzen lässt und dann filtrirt.

---

1) durch Pharm. Ztg. 1891, 169.
2) Pharm. Ztg. 1891, 337.
3) Südd. Apoth. Ztg. 1891, 386.
4) Pharm. Ztg. 1891. 781.

Verbandstoffe.

Gehalt der entfetteten Watte an Fettsäuren. A. Link[1]) hat eine Anzahl Proben entfetteter Watte mit Aether im Soxhletschen Apparate erschöpft und nach dem Abdestilliren des Aethers den Rückstand bei etwa 80° getrocknet und gewogen, die verschiedenen Proben zeigten einen Aetherrückstand von 0,502 bis 1,15 %. Die Hauptmenge dieses Rückstandes, der bei Zimmertemperatur fest ist, ist fettartiger Natur mit saurer Reaction, daneben fanden sich geringe Mengen harzartiger Bestandtheile. Dieser ziemlich bedeutende Fettgehalt der Watte, welcher auch früher schon beobachtet wurde, rührt daher, dass die Watte nach dem Entfetten mit einer gewissen Menge Fettsäuren versetzt wird, um ihr ein weisseres Aussehen und einen sogenannten knirschenden Griff zu ertheilen. Auch Mull und Cambric sind nach den Beobachtungen des Verfassers nicht immer fettsäurefrei, und es empfiehlt sich, auch diese mit Aether zu behandeln, um einen Fettsäuregehalt zu erkennen. Da der Fettsäuregehalt der Watte für die Darstellung mancher Verbandstoffe durchaus nicht gleichgültig ist und diese Verunreinigung nach den Angaben des Arzneibuches nicht immer entdeckt wird, so schlägt Verfasser folgenden Prüfungsmodus vor: Werden 20 g Watte mit Aether erschöpft, so dürfen nach dem Verdunsten des Aethers und Trocknen des Rückstandes bei 80° höchstens 0,03 g hinterbleiben.

Um das *Aufsaugevermögen verschiedener Verbandstoffe* unter völlig gleichen, und zwar der Anwendungsart auf der Wunde möglichst nahekommenden Bedingungen zu prüfen, hat Rönneberg[2]) einen Apparat in Vorschlag gebracht, welcher wie folgt beschrieben wird: In einem 45 mm weiten, oben und unten offenen Glascylinder, dessen untere Oeffnung mit Gaze zugebunden ist, wird von dem zu untersuchenden Verbandstoff eine so hohe Schicht gebracht, dass diese, durch das Gewicht von 500 g Schrotkörnern heruntergedrückt, noch ca. 20 c hoch ist. Gaze und Verbandstoff repräsentiren den antiseptischen Verband, das aufgelegte Gewicht den Bindendruck. Der an einem Stativ befestigte Cylinder wird zu einem gegebenen Zeitpunct mit seiner unteren Fläche auf das Niveau einer Wasserfläche gebracht, dann wird in genauen Zeitpausen der Stand der Flüssigkeit im Verbandstoff notirt. Als Maassstab der Aufsaugungsfähigkeit gilt die anfängliche Aufsaugungsgeschwindigkeit und die Höhe der Flüssigkeitssäule nach eingetretenem Gleichgewicht.

Cellulosewollwatte. P. Roennefahrt[3]) stellt Cellulosewollwatte dar, indem er die nach einem zum Patent angemeldeten Verfahren gewonnene Cellulosewolle mit 15 % Baumwolle oder Leinenwerg mischt. Der neue Verbandstoff ist sowohl in Bezug

---

1) Pharm. Centralh. 1891. 101. 2) Aus Arch. f. Chirurgie. Bd. 30, 877 durch Pharm. Ztg. 1891, 443. 3) Pharm. Centralh. 1891. No. 42.

auf die Indifferenz gegen Chemikalien, mit denen er zum Zwecke der Antisepsis zu tränken ist, als auch in Bezug auf Weichheit und Aufsaugungsfähigkeit, ja selbst im Aussehen der reinen Baumwollefaser gleich. Auch ist die Cellulosewolle völlig frei von Holzgummi. Zur Prüfung des Aufsaugungsvermögens benutzte R. folgendes Verfahren: Je 2 g der zu untersuchenden Substanz wurden in Wasser eingeweicht und nachdem sie vollgesogen waren, auf gleichgestaltete Trichter mit gleichen Filtern, welche vorher genässt waren, gebracht. Nachdem vollständig abgetropft war, wurde der letzte anhängende Tropfen mit Filtrirpapier weggenommen und wieder gewogen. Die Differenz ergab das Gewicht von Substanz plus aufgenommenem Wasser, daher auch, um 2 g vermindert, die von 2 g zurückgehaltene Wassermenge. Auf diese Weise wurden folgende Werthe aufgesaugten Wassers in Grammen für je 1 g Verbandstoff erhalten:

Verbandjute, rohe, ungebleicht	6,06
„ „ gebleicht	4,86
Holzwolle	0—10,85
Holzwollwatte	8,95—13,94
Leinenfaser in Wollform	14,27
Mull, entfetteter, gebleichter	17,25
Verbandwolle	14,71
Zellstoffwatte	17,22
Cellulosewolle	20,52
Cellulosewollwatte mit 20 % Leinen . . .	19,48
„ „ 15 „ Baumwolle . .	20,91
Verbandwatte	19,18—22,86

Ein von N. Huss[1]) angegebene Methode zur *Prüfung jodhaltiger Verbandmittel* beruht darauf, dass die genannten Verbindungen, mit metallischem Zink erhitzt, alles Jod an das Zink abgeben unter Bildung von Zinkjodür. Man bringt demnach etwa 1—5 g des betreffenden Verbandstoffes (Baumwolle, Gaze etc.) in einen Reagircylinder, in den man später so viel chemisch reinen Zinkstaub schüttet (ca. 20 g), dass auch nach dem Schütteln noch eine etwa 2 cm hohe Zinkschicht über dem zu untersuchenden Stoffe steht. Nachdem der Cylinder einige Zeit hindurch im Wasserbade erhitzt wurde, schlämmt man das Zink vom Verbandstoff in eine Messflasche, deren Hals bei 500 und 503 cc eine Marke trägt, und füllt bis zu 503 cc auf, weil 20 g Zink ungefähr 3 cc Wasser verdrängen. Nach gehöriger Mischung wird die Hälfte der Flüssigkeit zur Abscheidung von Zinkoxyd mit etwas Natr. carbon. aufgekocht und nach dem Abkühlen auf 500 cc aufgefüllt. In 250 cc des Filtrates bestimmt man das Jod durch Titriren mit Kal. permangan. Durch Multiplikation mit 4 erhält man den ganzen, auf Jodoform, Jodol u. s. w. umzurechnenden Jodgehalt. — Käuflicher Zinkstaub ist von dem

1) durch Apoth. Ztg. 1891, 30.

meist vorhandenen Zinkoxyd durch Behandeln mit sehr verdünnter Salzsäure, Auswaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaction mit destillirtem Wasser und darauf mit Alkohol zu reinigen.

Ueber basische Zinksulfite und ihre Bestimmung in Verbandstoffen; von K. Seubert[1]). Verfasser berichtet zunächst über eine in einer englischen medicinischen Zeitschrift empfohlene, mit Zinksulfit imprägnirte Verbandgaze, die neben ihren stark antiseptischen Eigenschaften den Vortheil relativer Unschädlichkeit, geringer Reizwirkung, sowie völliger Geruchlosigkeit besitzen soll. Im Anschluss hieran theilt Seubert seine Arbeiten mit über Zinksulfit, von welchem Salze sich in der chemischen Litteratur nur spärliche Angaben finden. Er stellte dieses Salz dar nach einer von R. Tichborne angegebenen Methode durch doppelte Umsetzung zwischen Zinksulfat und Natriumsulfit; entsprechend der Gleichung:



$$ZnSO_4 + Na_2SO_3 = ZnSO_3 + Na_2SO_4.$$

Da das Natrium sulfurosum des Handels nie genau der Formel $Na_2SO_3 + 7H_2O$ entspricht, so wurde dessen wahrer Gehalt mittelst Jodlösung titrimetrisch festgestellt. (1 cc $^1/_{10}$ Norm. Jodlösung entspricht 0,01258 g $Na_2SO_3 + 7H_2O$). Wurden aequimolekulare Mengen Zinksulfat ($ZnSO_4 + 7H_2O$) und Natriumsulfit in concentrirter (normaler) Lösung in der Kälte zusammengebracht, so fällt nach etwa 15—20 Minuten das normale Zinksulfit aus. Auch aus verdünnten (zehntelnormalen) Lösungen scheidet sich bei niederer Temperatur (2—5°) nach längerer Zeit die gleiche Verbindung in Krystallkörnern aus.

In beiden Fällen bestätigten die Analysen die Bildung von neutralem Zinksulfit, doch zeigten die auf zweierlei Weise gewonnenen Producte verschiedenen Krystallwassergehalt. Das aus der concentrirten Lösung ausgeschiedene Salz schien der Formel $ZnSO_3 + 2H_2O$, das aus der verdünnten Lösung resultirende Product der Formel $ZnSO_3 + 2^1/_2H_2O$ zu entsprechen (dieses Schwanken im Wassergehalt des Salzes stimmt auch mit den bisherigen Angaben in der Litteratur überein). Zu ganz anderen Resultaten gelangte nun Verfasser, wenn er die concentrirten normalen Lösungen der beiden Salze heiss zusammengoss. Es trat hierbei bereits nach Verlauf kaum einer Minute eine Fällung ein, die nach mehrmaligem Dekantiren mit kaltem Wasser, auf dem Saugfilter gesammelt und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet wurde. Die Analyse führte zu der Formel $8ZnSO_3 . 7Zn(OH)_2 . 7H_2O$; es war somit in diesem Falle ein basisches Salz gebildet worden. Wurden 1 Mol. Zinksulfat und 2 Mol. Natriumsulfit beide in doppelt normaler Lösung zusammengebracht, so ergab das heisse Gemisch einen Niederschlag, der mehr der einfacheren Formel $ZnSO_3 . Zn(OH)_2 . H_2O$ zu entsprechen schien.

1) Archiv der Pharm. 1891, 229, 316.

Zu einem anderen basischen Zinksulfit gelangte Verfasser, wenn er zehntelnormale Lösungen der Salze bei mittlerer Temperatur zusammenmischte. Dasselbe Product konnte erhalten werden, wenn die zehntelnormalen Lösungen erwärmt wurden sowie ferner beim Erhitzen verdünnter Zinksulfitlösungen oder beim Verdünnen concentrirter Lösungen mit viel Wasser. Die Analysen entsprachen der Formel $5ZnSO_3 . 8Zn(OH)_2$. Die Uebereinstimmung jedoch, welche die Präparate verschiedener Darstellungsverfahren hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zeigten, weist entschieden auf ein bestimmtes Doppelsalz hin und veranlasst daher den Verfasser an Stelle der complicirten Formel die allerdings weniger genau stimmende, einfachere $2ZnSO_3 . 3Zn(OH)_2$ zu setzen, wonach dieses basische Zinksulfit dem gewöhnlichen basischen Zinkcarbonat $2ZnSO_3 . 3Zn(OH)_2$ analog constituirt wäre.

Bezüglich der Bestimmung des Zinksulfits in Verbandstoffen ist die Ermittelung des Zink- und des SO_2-Gehaltes nöthig. Für die meisten Zwecke wird jedoch die Bestimmung der schwefligen Säure ausreichen und schlägt deshalb Verfasser nachfolgendes Verfahren vor: Eine abgewogene oder abgemessene Probe der Gaze wird in Streifen geschnitten, in einem geräumigen Becherglase mit etwa 200—250 cc Wasser übergossen und nach Zusatz einiger Cubikcentimeter verdünnter Salzsäure unter Anwendung von Stärkelösung als Indicator die Menge der schwefligen Säure mittelst $^1/_{10}$ Normaljodlösung titrirt (1 cc $^1/_{10}$ Normaljodlösung entspricht 0,0032 g SO_2).

Prüfung der Jodoformgaze[1]). Reine Jodoformgaze muss eine hellgelbe, etwas grünliche Farbe besitzen, während bei langem Lagern und nicht ganz sorgfältiger Aufbewahrung diese Farbe zuweilen in einen grelleren gelblichrothen Ton übergeht. Da es nun zuweilen vorkommt, dass Jodoformgaze, um das Unansehnlichwerden derselben zu verhüten, mit Farbstoffen imprägnirt wird, so empfiehlt es sich, eine Prüfung hierauf in der Weise vorzunehmen, dass man ein Stück der fraglichen Gaze mit Aether auswäscht. Dieser löst das Jodoform auf und es muss reine Gaze nach dem Auswaschen mit Aether deshalb völlig farblos sein.

Zur *Herstellung von Jodoformschwamm* giebt Rettenheimer[2]) folgende Vorschrift: Zarte Schwämme werden gehörig gekocht, dann 5 Tage lang in 5 %ige Salzsäure gelegt, hierauf gewaschen, getrocknet und in eine 7,5 %ige Lösung von Jodoform in Aether gelegt. Nachdem der aufgenommene Aether verdampft ist, werden die Schwämme in verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Protectivgaze von Reuton[3]) soll den Vortheil haben, auf der Wunde durchaus nicht festzukleben, und soll gleichzeitig jegliches Sekret aufsaugen. Dieselbe wird dargestellt, indem man groben Mousselin auf einen Rahmen spannt und mit einer Lösung

1) durch Pharm. Ztg. 1891, 435. 2) durch Pharm. Centralh. 1891, 666. 3) ebenda 14.

von Hausenblase, Glycerin, Sublimat, Salmiak und Anilinfarbstoff in Wasser bestreicht. Der Gehalt an Sublimat beträgt 1:4000. Der getrocknete Stoff, welcher unveränderlich und antiseptisch ist, wird zum Gebrauch in Streifen geschnitten, diese werden in warmer Sublimatlösung 1:2000 getränkt, aufgelegt und wie ein anderer Verband mittelst gewöhnlicher Binden befestigt. Die Absorption des Eiters ist vollkommen und der Verband kann jeder Zeit schmerzlos entfernt werden.

Catgut sterilisirt Koch[1]) wie folgt: In ein Reagensglas oder besser in einen von Ruffani angegebenen Cylinder giebt man 8—10 Tropfen Ol. Junip. e bacc. und saugt dieses durch ein Bäuschchen Watte auf, darüber wird die lose gewickelte Catgutspirale geschoben und der Cylinder mit einem dichten Wattepfropfen verschlossen. Die so vorbereiteten Cylinder werden nun in wagerechter Lage im Sterilisirofen ½ Stunde auf 150° erhitzt. Auf diese Weise sterilisirtes Catgut behält seine Geschmeidigkeit und Fettigkeit und ist absolut keimfrei. Durch Kochen in Carbollösung, wie anderweitig empfohlen worden ist, würde der Catgutfaden aufquellen.

Von Dronke[2]) wird die von Döderlein (Münch. med. Wochenschr. 1890, No. 4) angegebene, auch in die 12. Aufl. von Ewald's Arzneiverordnungslehre S. 254 aufgenommene Methode der Sterilisation von Catgut sehr empfohlen.

G. R. Fowler[3]) hat nachgewiesen, dass das käufliche Catgut behufs Sterilisation eines wenigstens 45 Minuten anhaltenden Kochens mit 97 %igem Alkohol bedürfe. Nach nur halbstündigem Kochen erwiesen sich Milzbrandsporen auf Grund der angestellten Versuche noch als entwickelungsfähig.

Ein *künstlicher antiseptischer Schwamm* wurde Poehl in St. Petersburg patentirt (D. R. P. 52116). Derselbe wird folgendermaassen hergestellt: Ein elastischer, wasserdichter Beutel wird mit antiseptischer Flüssigkeit angefüllt, sodann wird derselbe mit einer Verbandbinde umwickelt und schliesslich in einen hygroskopischen Stoff eingehüllt. Die Durchtränkung der Umhüllungen geschieht durch Anstechen des mit der antiseptischen Flüssigkeit angefüllten Beutels[4]).

---

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 360. 2) Pharm. Ztg. 1891, 36, 377.
3) durch Pharm. Ztg. 1891, 298. 4) ebenda, 271.

IV. Chemie der Nahrungs- und Genussmittel.

A. Allgemeiner Theil.

Die *Untersuchung von Nahrungsmitteln und Genussmitteln,* sowie *von Gebrauchsgegenständen* hat auch im Jahre 1891 nicht unwesentliche Fortschritte zu verzeichnen. Sind wir schon seit Jahren gewohnt, dass auf den periodisch wiederkehrenden Versammlungen der freien *Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie* die Arbeiten auf dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie angeregt und gefördert werden, so ist in diesem Jahre das Gleiche von der *Versammlung für Nahrungsmittelchemiker und Mikroskopiker* zu sagen, welche am 12. und 13. October in Wien zusammengetreten war, um internationale Vereinbarungen auf dem wichtigen Gebiete der Untersuchung von Nahrungsmitteln und Genussmitteln anzubahnen.

Diese Versammlung, deren Beschlüsse in dem speciellen Theile bei den einzelnen Nahrungsmitteln aufgeführt sind, nahm auf Anregung von Hamel-Roos und Heger die folgenden Anträge an[1]):

1. Es ist wünschenswerth, dass in verschiedenen Ländern für die Zusammensetzung von Lebensmitteln und Getränken Coden eingeführt werden, welche durch staatliche, wissenschaftliche Commissionen festgestellt werden sollen.
2. Aus diesen Coden können für diejenigen Stoffe, welche sich dazu eignen, für alle Länder giltige Bestimmungen (internationale Coden) festgestellt werden.
3. Die Versammlung möge sich als freie Vereinigung von Nahrungsmittel-Chemikern constituiren.
4. Vorläufig sei für Oesterreich eine wissenschaftliche Commission einzusetzen, welcher die Aufgabe zufällt, den Entwurf zu einem *Codex alimentarius Austriacus* auszuarbeiten.

Ebenfalls gelangten Anträge von Rösler[2]) auf *Einsetzung ständiger Comités zur Vorbereitung periodisch abzuhaltender Congresse von Nahrungsmittelchemikern und Mikroskopikern* zur Annahme.

Ein Antrag von Th. F. Hanausek[3]), die verschiedenen Arten der Verfälschungen von einheitlichem Gesichtspuncte zu kata-

1) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. u. Hyg. 1891, 228.
2) ebenda 318. 3) ebenda 293.

logisiren, wurde auf jener Versammlung auch angenommen; darnach sollen die folgenden Kategorien von Verfälschungen unterschieden werden:

I. Kategorie: Verwendung giftiger Stoffe zu Nahrungs- und Genussmitteln, überhaupt zu jenen Artikeln, welche einen direkten Einfluss auf das menschliche Leben ausüben.

II. Kategorie: Theilweiser oder vollständiger Ersatz durch — für den betreffenden Zweck — werthlose Körper.

III. Kategorie: Theilweiser oder vollständiger Ersatz durch Stoffe desselben Charakters (derselben Abstammung), aber von quantitativ und qualitativ geringerem Werthe.

Der Bericht über die *zehnte Versammlung der Freien Vereinigung Bayerischer Vertreter der angewandten Chemie*[1]) weist den folgenden Inhalt auf: Ergänzungen zu den Vereinbarungen über Untersuchung und Beurtheilung der *Biere;* über die Säuren im *Biere* und deren Bestimmung; Zur Analyse des Zuckers und des Tannins im *Wein;* Salicylsäure im *Traubensaft;* Ueber *Zuckerhonig;* Ueber das Verhalten von *Sicherheitslampen* gegen explosive Gasgemische; Ueber *Mikrophotographie* im Dienste der Nahrungsmittelchemie; Ueber chemische und bacteriologische Untersuchung von *Wurstwaaren;* Ueber den Kupfergehalt von *Conserven;* Die chemische Zusammensetzung des *Wassers* in Beziehung zu den einzelnen Industriezweigen; Zur *Kapillaranalyse;* Methoden der *Malzuntersuchung;* über den *Quecksilbergehalt* der Luft in Spiegelbeleganstalten; Resolution betreffs Beurtheilung von *Weinen;* Ueber *Pflanzenbeschädigung*, veranlasst durch den Betrieb einer Superphosphatfabrik.

B. Specieller Theil.

Milch.

Auf der *Versammlung von Nahrungsmittel-Chemikern und Mikroskopikern*[2]), welche in Wien am 12. und 13. October abgehalten worden ist, wurden auf Antrag von Meissl die folgenden Resolutionen angenommen:

1. Bei der Untersuchung der Milch ist bezüglich der anzuwendenden Methoden bis auf Weiteres nach den Vereinbarungen der Bayerischen Chemiker vorzugehen.

2. Unter normaler Milch ist rein ermolkene, von Milchfehlern freie Milch gesunder Thiere zu verstehen, welche einen bestimmten Minimalgehalt an Trockensubstanz und Fett enthält. Dieser Minimalgehalt ist unter Berücksichtigung der localen Verhältnisse für die verschiedenen Gegenden, Bezirke oder Orte besonders festzustellen.

Am 3. und 4. April 1891 sprach P. F. van Hamel-Roos[3]) auf dem dritten Congress der niederländischen Naturforscher u. Aerzte über die *Analysen von Milch aus der Umgebung von*

1) Wiesbaden, C. W. Kreidel's Verlag 1892.
2) Zeitschr. f. Nahrungsmittel-Unters. u. Hyg. 1891, 334.
3) Chem. Ztg. 1891, 32.

Amsterdam. Milch mit einem Trockenrückstand von mindestens 11,5 % wird daselbst als gute Milch betrachtet; für Magermilch wird ein Gehalt zwischen 11,5 und 11,25 % angenommen. Auf Veranlassung eines Vereins für Milchverkauf hat Hamel-Roos 959 Analysen von Milch ausgeführt, davon waren 132 (13,7 %) ungenügend, 151 (15,7 %) mager und die übrigen 676 (70,6 %) gut. Unter den guten enthielten 209 12—13 %, 36 über 13 % und zwei 15,8—16,4 % an festen Bestandtheilen.

Vom 1. April 1890 bis 1. April 1891 wurden in *Breslau* 212 *Milchproben einer Untersuchung* unterworfen, von diesen wurden 45 (21,2 %) beanstandet. Als Grenzzahlen für Vollmilch wurden 11,5 % Trockenrückstand und 2,8 % Fett beibehalten, während die angestellten Stallproben 12 % Trockenrückstand mit 3 % Fett ergaben [1]).

In den *bayerischen öffentlichen Untersuchungsanstalten* wurden in dem Jahre 1890 1592 Proben Milch und Rahm untersucht, davon 111 beanstandet [2]).

Nach Mittheilungen von Vieth [3]) wurden bei der *Untersuchung von 2000 Milchproben* die folgenden Durchschnittszahlen erhalten:

	Feste Bestandtheile.	Fett.	Feste Nichtfette.
Mai	12,63	3,53	9,10
August	12,84	3,74	9,10
November	13,07	3,94	9,13

Die *Marktmilch in Halle a. S.* [4]) hat sich in bedenklicher Weise reicher an Schmutzstoffen, als in anderen Städten (72,5 mg gegen 3—4 mg) erwiesen. Als Grund hierfür wurde gefunden die Einführung von Torfstreu wegen Strohmangels, einem Material, welches bezüglich der Reinhaltung der Thiere wesentlich ungünstigere Verhältnisse darbietet als das Stroh; insbesondere aber die Ernährung der Kühe mit Rübenschnitzeln, welche meist stark gährend verfüttert werden, in Folge dessen, zumal der Weidegang fehlt, die Thiere viel schmutziger werden als solche, welche zur Weide gehen und nichtgährende Futtermittel bekommen. Bakteriologische Untersuchungen der Milch ergaben die Anwesenheit von 5—30,7 Millionen entwicklungsfähiger Keime (in Würzburg nur 1,9—7,2 Millionen). Nur durch strenge Handhabung marktpolizeilicher Bestimmungen, durch peinlichste Reinhaltung, besonders der Euter, und grösste Sauberkeit bei dem Melken und Aufbewahren der Milch lässt sich der von Renk aufgestellten Forderung genügen, dass „die Kuhmilch so auf den Markt gebracht werde, dass bei zweistündigem Stehen in Gefässen mit durchsichtigem Boden ein Bodensatz nicht beobachtet werden kann".

Zur Bestimmung von Kuhexcrementen in der Milch lässt Renk [5]) ein Liter Milch in einem schmalen Massgefäss 2 Stunden ruhig stehen und hebert dieselbe dann bis auf 30 cc ab, verdünnt

1) Milchztg. 1891, 95. 2) Molkereiztg. 1891, 42.
3) Chem. Ztg. 1891, 258. 4) Aus Therap. Monatshefte durch Pharm. Centralh. 1891, 438. 5) Münch. med. Wochenschr. 1891, No. 6.

mit Wasser, hebert nach zweistündigem Stehen wieder ab, was man so oft wiederholt, bis sich die ganze Schmutzmenge im Wasser befindet. Der Bodensatz wird darauf auf einem gewogenen Filter gesammelt und nach dem Trocknen gewogen. Renk fand in 30 Proben Marktmilch in Halle pro Liter 14,92 mg Trockensubstanz pro Liter, was den Wassergehalt des Kuhkothes zu 80 % angenommen, etwa 0,015 g der feuchten Masse entsprach. Berliner Milch zeigt im Durchschnitt 10,3 mg, Münchener 9,0 mg im Liter.

Ueber die Ursachen des raschen Gerinnens der Milch beim Gewitter hat Liebig[1]) zahlreiche Versuche angestellt: Die Ansicht früherer Forscher, dass die Elektricität resp. das unter dem Einflusse dieser gebildete Ozon die directe Ursache des Gerinnens seien, ist nach Liebig eine irrige; so gelang es z. B. nicht in 4,5- oder 9 %igen wässerigen Milchzuckerlösungen unter dem Einflusse des Ozons resp. der Elektricität irgend welche Milchsäurebildung weder bei 20° noch bei 40° C. hervorzurufen. Bezüglich der Wirkung des Ozons auf die Milch fand Verfasser, dass das Ozon nicht die Säuerung der Milch befördert, sondern vielmehr insofern antiseptisch wirkt als es, zumal in grossen Quantitäten angewandt, die Entwickelung der Bakterien und somit die Säuerung der Milch hemmt. Das schnelle Säuern der Milch bei Gewitter ist nach ihm nicht als eine Wirkung der Gewitterelektricität oder des Ozons anzusehen, sondern wird dadurch hervorgerufen, dass bei der bei Gewittern herrschenden verhältnissmässig hohen Temperatur von 25—30° C. ein wesentlich schnelleres Vermehren der Milchsäurebakterien stattfindet.

Bei welchem Säuregrade die Kuhmilch beim Aufkochen gerinnt, hat W. Thörner[2]) festgestellt. Derselbe hat schon früher zur Bestimmung des Säuregehalts der Milch und der Milchproducte folgende einfache Methode angegeben: Je 10 cc der gut durchmischten Milch werden mittels einer Pipette in ein bei 30 cc Inhalt mit einer Marke versehenes Medicinglas gebracht und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Sodann fügt man einige Tropfen alkoholischer Phenolphtaleïnlösung hinzu und lässt aus einer 50 cc fassenden und in $^1/_{10}$ cc getheilten Bürette unter Umschütteln solange $^1/_{10}$ Normal-Kalilösung tropfenweise hinzufliessen, bis eben die rothe Färbung schwach, aber doch deutlich sichtbar, bestehen bleibt. Die Anzahl der so verbrauchten $^1/_{10}$ cc Alkalilösung wird dann direct als Säuregrad der Milch angegeben. Verf. hat auf Grund vielfacher nach dieser Methode ausgeführter Untersuchungen von *Marktmilch* gefunden, dass direct nach dem Verkauf (also etwa 3—4 Stunden nach dem Melken) 12—16° Säure, nach ferneren 6 Stunden 14—25° Säure, nach ferneren 24 Stunden 17—60° Säure, nach 48 Stunden 30 bis 100° Säure vorhanden sind. Je besser die Milch gleich nach

1) Milchztg. 1891, 27.
2) Chem. Ztg. 1891, 1108 durch Pharm. Centralh. 1891, 740.

dem Melken gekühlt und je niedriger die Temperatur des Aufbewahrungsraumes gehalten wird, um so langsamer nimmt die Säuerung derselben zu, und umgekehrt, je wärmer die Milch gehalten wird (doch darf die Blutwärme = 38° dabei nicht wesentlich überschritten werden), um so schneller säuert dieselbe. Ob die Milch sich hierbei im directen Sonnenlicht oder in tiefster Dunkelheit befindet, bleibt auf die Säurebildung ohne wesentlichen Einfluss. Für die Milch- und Molkereiwirthschaft ist es wohl ohne Frage von Interesse, genau den Punct kennen zu lernen, bis zu welchem der Säuregehalt der Milch gestiegen sein muss, um ein Gerinnen derselben beim Erwärmen oder Aufkochen zu bewirken, um dann im Voraus durch eine sehr einfache und schnell auszuführende Titration bei jedem vorliegenden Milchquantum mit Sicherheit feststellen zu können, ob ein Aufkochen bezw. Erwärmen desselben ohne Gefahr des Gerinnens noch vorgenommen werden kann. Um diesen Säuregrad festzustellen, hat Verfasser eine grosse Reihe von Versuchen unternommen, zufolge deren er fand, dass der gesuchte Gerinnungspunct der Milch beim Aufkochen bei 23 Säuregrad liegt und dieser gefundene Werth zweckmässig auf 20 Säuregrade abgerundet wird. Um also zu erfahren, ob ein vorliegendes Milchquantum ein Aufkochen oder Erwärmen, ohne zu gerinnen, mit Sicherheit noch erträgt, versetzt man 10 cc der gut durchmischten Milch in dem mit Marke versehenen Medicinfläschchen mit 20 cc Wasser nebst einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung, lässt aus der Bürette genau 2 cc (entsprechend $^{20}/_{10}$ cc) der $^{1}/_{10}$ Normal-Kalilösung hinzufliessen und schüttelt kräftig durch. Ist jetzt eine rothe Färbung der Milch, wenn auch nur schwach, zu erkennen, so liegt der Säuregrad unter 20° und die Milch wird beim Aufkochen nicht gerinnen. Entfärbt die Milch sich hingegen wieder schnell vollständig, so ist der Säuregehalt ein höherer, und es würde vermuthlich beim Erwärmen ein Gerinnen stattfinden.

Ueber den Ursprung der Citronensäure als Bestandtheil der Milch gelangte A. Scheibe[1]) zu den folgenden Ergebnissen.

1) Der Citronensäuregehalt der Ziegenmilch ist von der der Kuhmilch nicht wesentlich verschieden; er beträgt bei dem gewöhnlichen Futter der Ziege 1—1,5 g pro Liter. Der Gehalt der Milch ist auch bei einem und demselben Futter ziemlichen Schwankungen unterworfen; auf Trockensubstanz bezogen treten diese Schwankungen stärker zu Tage; in Procenten der Trockensubstanz schwankt diese Menge um das doppelte.

2) Die Citronensäure der Milch stammt nicht aus der Citronensäure oder von anderen organischen Säuren, die im Futter (Heu, Rüben u. s. w.) allenfalls enthalten sind. Denn a) dieselbe ist, wenn auch in geringerer Menge, in der Frauenmilch enthalten; b) steigende Gaben von Citronensäure, die bis zum 40fachen der in der Milch ausgeschiedenen Menge gehen bewirken bei Hausfütterung keine Zunahme der gewöhnlich vorhandenen Menge; c) auch bei ausschliesslicher Fütterung mit Brod, Weizen oder

1) Landw. Versuchsstat. 1891, 39. S. 158 durch Vierteljahrsschr. d. Chem. d. Nahrungs- u. Genussmittel.

Erbsenmehl, die bestimmt frei von Citronensäure sind, enthält die Milch normale Mengen dieser Säure; auch der im Hungerzustande oder wenigstens die bei sehr beschränkter Nahrungszufuhr producirte Milch zeigt keinen verminderten Citronensäuregehalt.

3) Die Citronensäure der Milch stammt nicht aus der im Darm des Pflanzenfressers durch Gährungsvorgänge gelösten Cellulose, resp. aus den hierbei entstehenden organischen Säuren; dies ergiebt sich a) ebenfalls an dem Gehalt der Frauenmilch an dieser Säure, b) aus dem normalen Gehalt der Ziegenmilch bei Fütterung von Brot, Weizen- und Erbsenmehl; c) aus der gleichen Beschaffenheit der im Hungerzustande producirten Milch.

Ueber *Citronensäure als normalen Bestandtheil der Milch.* Graffenberger[1]) veröffentlichte eine Zusammenstellung der einschlägigen Arbeiten. Soxhlet (Journ. f. pr. Ch. N. F. 6, 1) wies zuerst darauf hin, dass die in der Milch enthaltene Phosphorsäuremenge der in Lösung befindlichen Kalkmenge nicht aequivalent sei, und folgerte demgemäss aus theoretischen Gründen die Anwesenheit einer organischen Säure in der Milch. Soeldner (Landw. Versuchsstationen 35, 354) nahm sodann, durch das Verhalten der Milchsalze — also ebenfalls durch theoretische Deduction veranlasst — gleichfalls die Anwesenheit einer organischen Säure und zwar zu 0,25 % an. Henkel (Münch. med. Woch. 1888, No. 19) vermochte unter Leitung von Soxhlet die Citronensäure als diese längst vermuthete, aber stets vergebens gesuchte organische Säure in der Kuhmilch bezw. der Pflanzenfressermilch, als normalen Bestandtheil nachzuweisen. In neuester Zeit hat A. Scheibe den Beweis erbracht, dass auch Frauenmilch — allerdings in geringerer Menge als Kuhmilch — Citronensäure enthalte und zwar zu 0,5—0,6 pro Mille (Kuhmilch 1,7—2, Ziegenmilch 1—1,5 pro Mille). Der Nachweis der Citronensäure gelingt in menschlicher Milch nicht so leicht wie in der Kuhmilch; es führt hier erst eine Vereinigung des von Scheibe für den quantitativen Nachweis angegebenen Verfahrens mit der von Laskowski-Sabarin gelehrten Reaction zum Ziele.

Citronensäure als normaler Bestandtheil der Kuhmilch; von Theodor Henkel[2]). Henkel konnte in der Milch verschiedenster Herkunft die Citronensäure als regelmässigen Bestandtheil nachweisen. Da diese Säure möglicherweise sich bei der Darstellung des Milchserums durch die Labwirkung als Spaltungsproduct bilden könnte, so hat Verfasser Milchserum auf die verschiedenste Art dargestellt, in allen Fällen konnte ein Calciumsalz abgeschieden werden, das aus Citrat bestand. In der condensirten und sterilisirten Milch fand Henkel regelmässig eine Ausscheidung, die fast nur aus Calciumcitrat besteht.

Die *Milch von Kühen*, *welche Artischockenblätter gefressen haben*, ist nach Mittheilungen von Panthier[3]) für Kinder schädlich, da diese davon Durchfall und Erbrechen bekommen.

---

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 514.

2) Landw. Versuchsstat. 1891, 39, S. 143 durch Vierteljahrsschr. d. Chem. d. Nahrungs- u. Genussm. 1891, 6, 296.

3) Rép. de Pharm. 1891, 338.

Die schädliche Wirkung derartiger Milch soll die Folge des Gehaltes der Artischocken an Cynarin sein.

Ueber *Butter- und Milchfehler* berichten C. O. Jensen u. H. P. Lunde[1]. Darnach trat auf dem Gute Duelund in Jütland im Jahre 1888 ein Milchfehler auf. Die Milch vertrug keine Säuerung und nahm einen süsslich faulen Geruch an, der sich auch der Butter mittheilte. Es wurde nachgewiesen, dass dieser Uebelstand auf einen Mikroorganismus zurückzuführen sei, welchen er *Bacillus fötidus lactis* nannte. Derselbe liess sich durch irgend einen Säuerungsprocess aus den Molkereiproducten nicht entfernen, wohl aber konnte er durch Erhitzen der Milch auf 70° in 5 Minuten, auf 65° in 10 Minuten sicher getödtet werden. L. konnte denn nachweisen, dass aus pasteurisirtem Rahm eine gute Butter erhalten werden könne, dass sich pasteurisirte Vollmilch besser entfetten liess, wie nicht pasteurisirte.

Béchamp[2] bemerkt, dass die *Extractivstoffe der Milch* nicht nur Fehling'sche Lösung reduciren, sondern auch rechtsdrehend sind. Die polarimetrische Bestimmung der Lactose in Milch ist daher ebenso fehlerhaft, wie die Bestimmung durch ihre reducirende Wirkung auf Fehling'sche Lösung. Die Substanzen, welche die Extractivstoffe der Viehmilch bilden, sind keineswegs Peptone, denn letztere sind nach den Untersuchungen des Verfassers stets linksdrehend. Die Extractivstoffe der Frauenmilch sind von denen der Kuhmilch verschieden, obgleich sie ebenfalls reducirend wirken.

Ueber den *Einfluss der Ernährung auf die Zusammensetzung der Milch*, insbesondere des Milchfettes bezw. der Butter, liegen mehrere Angaben vor. So gehen nach Versuchen von Klien[3] Nahrungsfette, im Sonderfalle das Fett der Palmkernkuchen sowie gefüttertes Palmkernfett, in die Milch der betreffenden Thiere über. Die aus so erhaltener Milch bereitete Butter zeigte, ihrem Gehalt an Palmkernfett entsprechend, eine höhere Verseifungszahl als reine Butter. Aehnliches wurde bei Fütterung mit Rüböl und von H. H. Harrington und H. W. Wiley[3] bei Fütterung von Baumwollsamenkuchen beobachtet.

In Uebereinstimmung mit den von Klïen erhaltenen Resultaten fand Heinrich[4], dass das *charakteristische Fett der angewandten Futterstoffe* in die Milch übergeht.

Einen *neuen Mikroorganismus (Micrococcus), welcher zur Entstehung bitterer Milch beiträgt,* beschrieb H. W. Conn[5].

Die *Ermittelung der Zusammensetzung des Milchserums* ist bereits von verschiedenen Seiten als wichtig zum Nachweis stattgehabter Milchverfälschung bezeichnet worden. Neuerdings hat hat P. Radulescu[6] sich mit den einschlägigen Fragen be-

1) Molkereiztg. 1891, 497. 2) Chem. Ztg. 1891, 1319.
3) durch Zeitschr. f. anal. Chemie 1891, 731.
4) Milchztg. 1891, 76 durch Vierteljahrsschr. d. Chemie der Nahrungs- und Genussm. 1891, 306. 5) Apoth. Ztg. 1891, 342.
6) durch Zeitschrift f. anal. Chemie 1891, 732.

schäftigt und ist dabei zu folgenden Schlussfolgerungen gekommen: Das specifische Gewicht eines Serums (Flüssigkeit der künstlichen Gerinnung von Milch) oder einer Molke (Flüssigkeit der freiwilligen Gerinnung von Milch) von normaler Milch sinkt nie unter 1,027 bei 15° C. Zur Darstellung des Serums erhitzt man am besten 100 cc Milch mit 2 cc 25 %iger Essigsäure 5 bis 10 Minuten lang im Wasserbade, dessen Wasser nicht siedet, auf 75—85° C. Während des Erhitzens soll man das Becherglas 5 Minuten lang ruhig lassen, damit sich das Caseïn in Form eines compacten Kuchens abscheiden kann. Ein Wasserzusatz von je 10 % zu normaler Milch erniedrigt das specifische Gewicht des Serums um 0,0005—0,001. Neben der Bestimmung des specifischen Gewichtes von Serum oder der Molke sollte man stets die Menge der Trockensubstanz und des Fettes im Serum ermitteln. Das Serum oder die Molke von normaler Milch enthält 6,3—7,5 % Trockensubstanz und 0,22—0,28 % Fett.

Dohrmann[1]) verwendet den *elektrolytischen Widerstand der Milch* zur Prüfung derselben.

Günther[2]) hat *zwei Formeln zur Beurtheilung von Milchverfälschungen* angegeben.

Eine *Vergleichung der Methoden zur Bestimmung des Milchzuckers* geben J. Knowles und J. Arthur Wilson[3]). Einer vergleichenden Untersuchung wurden folgende Methoden unterzogen: 1) die gewichtsanalytische Methode nach Fehling; 2) die maassanalytische nach Fehling in der Milch direct; 3) dieselbe aber nach Entfernung des Caseïns; 4) die polarimetrische Bestimmung: a) 70 cc Milch werden mit 5 cc Bleiessig versetzt und nach dem Mischen auf 100 cc gebracht, filtrirt und polarisirt; b) 50 cc Milch werden mit 2,5 cc Bleiacetat und 1 cc Quecksilbernitrat versetzt, auf 57 cc verdünnt, filtrirt und polarisirt. Das Ergebniss der Untersuchungen war folgendes:

Nummer der Probe	Methode 1	Methode 2	Methode 3	Methode 4	
				a	b
1	—	4,45	4,49	4,78	4,69
2	4,63	4,71	4,78	5,08	4,92
3	4,76	4,82	—	5,17	5,10

1) Molkerei-Ztg. 1891, No. 2. 2) Chemiker-Ztg. 1891, 960.
3) Chem. News 1891, 63, 191.

Ueber das Messen der Milch für Analysen. Nach Beobachtungen von Vieth[1]) weichen beim Abmessen der Milchproben mittels einer genau getheilten Bürette die bei der Analyse gewonnenen Resultate so wenig von denen ab die gewogene Milch liefert, dass der durch das schneller auszuführende Messen der Milch bedingte Fehler vernachlässigt werden kann.

Verfahren zur Analyse der Milch.[2]) Die staatlich angestellten Chemiker von der Vereinigung landwirthschaftlicher Chemiker in den Vereinigten Staaten haben sich über das folgende Verfahren der quantitativen Milchanalyse geeinigt:

Trockenrückstand: 1—2 g Milch werden in einer Schale mit flachem Boden mit oder ohne Zusatz von Seesand bei 100° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Fett: Etwa 5 g Milch lässt man auf einem Streifen fettfreien Fliesspapiers von 60 cm Länge und 6 cm Breite eintrocknen und zieht das Fett durch Aether im Heber-Extraktionsapparate aus.

Protein: Bestimmung des Stickstoffs in 5 g Milch, direct oder nach vorhergegangenem Eintrocknen, nach Kjeldahl und Multiplication mit 6,25.

Milchzucker: Nach Fällung der Eiweissstoffe wird der Zucker mit Hilfe des Polarisationsapparates bestimmt.

Asche: 20 g Milch werden nach Zusatz von 6 cc Salpetersäure in einer Platinschale eingetrocknet und der Rückstand bei dunkler Rothgluth so lange erhitzt, bis die Asche weiss erscheint.

Zur *gewichtsanalytischen Bestimmung des Fettes in Milch* hatte Th. Dietrich ein aus verschiedenen bisher veröffentlichten Methoden combinirtes Verfahren veröffentlicht (s. Pharmac. Jahresber. 1889, 511). Das Verdunsten der Milch erfolgt hierbei mit Hülfe eines Cylinders aus Watte und Filtrirpapier.

F. G. Short[3]) verwendet zum *Aufsaugen der Milch* langfaserigen ausgeglühten *Asbest,* mit welchem er ein Hoffmeister'sches Schälchen zu etwa ²/₃ füllt. Hierzu werden 2 cc Milch gewogen, das Ganze wird bei 110° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, gewogen, in einem Stück mit Aether extrahirten Käsetuches mit der Hand zerdrückt und sammt dem Tuch im Extractionsapparate mit Aether erschöpft. Short empfiehlt das gleiche Verfahren auch zur Untersuchung von Butter.

Während die vorgenannten Verfasser dem Verdampfungsrückstande der Milch eine möglichst grosse Oberfläche zu geben bemüht sind, indem sie das Untersuchungsobject auf mehr oder minder poröser Unterlage verdunsten, sucht B. F. Davenport[4]) denselben Zweck einfach dadurch zu erreichen, dass er zum Abdampfen eine Platinschale mit völlig ebenem Boden von 66,5 mm Durchmesser benutzt. Die Seitenwände der Schale bilden mit dem Boden keinen scharfen Winkel, sondern ziehen sich in sanfter Rundung in die Höhe, so dass der obere Durchmesser ungefähr 76,2 mm beträgt. In einer solchen Schale werden 5 g Milch verdunstet, der Verdunstungsrückstand wird bei 105° C. getrocknet

1) Chem. Ztg. 1891, 28 und Society of Publ. Analysts 1. April 1891.
2) Dtsch. Molk.-Ztg. 1891, 27.
3) durch Zeitschr. f. anal. Chemie 1891, 725. 4) Ebenda 726.

und gewogen. Dieser Rückstand wird durch Auskochen mit Petroläther vom Fett befreit, wieder getrocknet und gewogen. Die Gewichtsdifferenz ergiebt den Fettgehalt. Der vom Fett befreite Rückstand dient dann noch zur Bestimmung der Asche.

H. N. Morse und W. M. Burton[1]) haben zu der von H. N. Morse und C. Piggot (s. Pharm. Jahresber. 1888, 479) angegebenen Fettbestimmung in Milch eine weitere Mittheilung gemacht, welche lediglich einige technische Verbesserungen bringt.

Das *Lactocrit im Vergleiche mit einigen anderen Methoden der Milchfettbestimmung;* von L. F. Nilson[2]). Auf Grund eingehender Untersuchungen gelangt der Verf. zu folgenden Schlussfolgerungen: 1. Das Lactocrit ergiebt unter Anwendung einer mit Chlorwasserstoff versetzten Milchsäure als Lösungsmittel für die Eiweissstoffe der Milch ebenso genaue und zuverlässige Werthe für das Milchfett wie diejenigen, welche sich nach der Adams'schen oder der gewöhnlichen gewichtsanalytischen Methode erhalten lassen. Ferner ist es bei dem Lactocritverfahren völlig gleichgültig, ob die zu prüfende Milch mehr oder minder reich an Fett ist, was selbstverständlich seinen Grund darin hat, dass das Säuregemisch während der Operation das Fett nicht merkbar angreift oder löst. — 2. Geschlämmtes und bei hoher Hitze gebranntes *Kaolin* bietet auf Grund seiner äusserst feinporigen Structur und grossen Aufsaugungscapacität für Flüssigkeiten ein vortreffliches, nach Ausglühen immerfort zu benutzendes Mittel dar, um die Vertheilung der Milchtrockensubstanz auf eine möglichst grosse Fläche zu bewirken. Direct mit Aether ausgezogen, giebt diese Trockenmasse vorzügliche Resultate. — 3. Ebenso gestattet das Adams'sche Papier überaus zuverlässige und gleichmässige Bestimmungen des Milchfettes, vorausgesetzt, dass die Papierstreifen vorher einer gründlichen Reinigung von allen in Aether löslichen Substanzen unterworfen worden sind. — 4. Die aräometrische Methode giebt für Milch von geringerem Fettgehalte als 2,5 % durchgehends zu hohe Ausschläge. — Bezüglich der Adams'schen Methode sei bemerkt: Man rollt einen 56 cm langen und 6,5 cm breiten Streifen starken, weissen Fliesspapiers zu einer losen Rolle von etwa 33 mm Durchmesser auf, trocknet und wägt sie. Man wägt 5 g Milch in ein Becherglas und stellt die Rolle hinein, welche in wenigen Minuten die Milch aufsaugt und dabei etwa bis zur Hälfte nass wird. Man stellt die Rolle dann mit dem trocknen Ende nach unten auf eine Glasplatte und trocknet eine Stunde bei 100°. Dann wird sie in Soxhlet's Apparat extrahirt, wobei eine 3stündige Extraction genügt. Die Papierrolle wird nachher noch einmal bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, und wenn man zu der dabei gefundenen Gewichtsvermehrung des Papiers den schon bekannten Fettgehalt rechnet, so ist damit auch das Gewicht der Trockensubstanz bestimmt. Das Papier muss vorher durch Aether entfettet werden. Im Handel befind-

1) Americ. chemic. Journ. IX, 222. 2) Chem. Ztg. 1891, 649.

liches „Carl Schleicher & Schüll'sches entfettetes Papier zur Milchanalyse nach Adams" gab noch — im Mittel jeder Streifen — 1 mg Substanz an Aether ab.

Die *Fettbestimmung von Marchand* hat sich nach B. Fischer[1]) auch als orientirende Methode unzuverlässig gezeigt, hingegen wird das aräometrische Verfahren von Soxhlet empfohlen, obschon zu demselben viel Aether und anstatt 1/2 Liter 3/4 Liter Milch verbraucht werden. Der durch den Siegellack des Steuercontroleurs verunreinigte Alkohol stellte sich einmal als Fehlerquelle bei den Untersuchungen heraus. Das Fischer'sche Galaktoserummeter und der Sartori'sche Extractionsapparat wurden, letzterer in grösserem Maassstabe auch für Seifen, als sehr zweckmässig befunden. Der Mangel an Sammelgefässen sowie an geeigneten Vorrathsgefässen bei der Milchwirthschaft wird als gewöhnliche Ursache der wechselnden Zusammensetzung der Marktmilch genannt.

Nach Lézé wird zur *Bestimmung des Fettes der Milch* letztere mit dem 4—5fachen Volum reiner conc. Schwefelsäure erhitzt, wobei das zuerst gefällte Caseïn sich wieder löst und das Fett auf der Oberfläche sich abscheidet. Man versetzt sodann mit verdünntem Ammoniak und fügt warmes Wasser hinzu, bis alles Fett sich in dem graduirten Hals der Flasche befindet, so dass sein Volum abgelesen werden kann. Lézé und Allard[2]) haben nun gefunden, dass die Abscheidung des Fettes wesentlich besser erfolgt, wenn man die Salzsäure mehrere Stunden bei 25—30° wirken lässt; auch muss die Salzsäure durchaus chlorfrei sein. Die Sättigung mit Ammoniak kann unterbleiben. Die Reaction der Salzsäure gestattet die leichte Isolirung und Bestimmung des Fettes in vielen Milchproducten wie Rahm, Käse, sowie in den Margarinen. Man mischt in einer Flasche mit graduirtem Hals die Substanz mit dem 4—5fachen Volum reiner Salzsäure und lässt einige Zeit bei mässiger Temperatur einwirken, wobei man zeitweilig schwach schüttelt. Die Substanz verschwindet und man hat schliesslich eine klare, braune Flüssigkeit, aus der sich das Fett abgeschieden hat. Durch Zufügen von warmem Wasser wird letzteres in den graduirten Flaschenhals gebracht. Lässt sich die Substanz schlecht in die Flasche einführen, so bewirkt man die Zersetzung durch Säure in einer Schale und bringt dann die Flüssigkeit in die Flasche. Die Verfasser fanden in einem Käse mittels Aether 31,84, mittels Schwefelkohlenstoff 32,04 und mittels des neuen Verfahrens 31,75 % Fett. Die Operation erfolgt glatt, wenn man 10 g Käse mit 50 g Salzsäure 1/4—1/2 Stunde digerirt und dann bis zur Braunfärbung auf dem Wasserbade erhitzt. Anstatt das gefundene Fettvolum mit 0,9 zu multipliciren, kann man auch 9 g der Substanz (statt 10 g) abwägen und giebt dann das Fettvolum in cc den Fettgehalt von 10 g Substanz in g; 3 cc entsprechen dann also einem Fettgehalte von 30 %.

1) durch Pharm. Ztg. 1891, 702. 2) Chem. Ztg. 1891, Rep., 325.

Ueber die *Fettbestimmung der Milch mittels des N. Gerber'schen Lactobutyrometers* berichtete H. Eckenroth[1]). Gerber hat das Butyrometer von Marchand einer bedeutenden Verbesserung unterworfen und zwar die Oeffnung unten angebracht, damit sich das beim Mischen von Milch mit Aetheralkohol gebildete Coagulum auf den Gummistopfen absetzt, welches sofort beim Entleeren herausfällt, wodurch die Reinigung des Apparats sehr erleichtert wird. Der untere Theil des Butyrometers ist stark ausgebuchtet, damit das Instrument weniger lang und die Vertheilung des Coagulums eine viel leichtere wird; der oberste graduirte Theil ist bedeutend verengt, so dass man nicht nur $^1/_2$, sondern sogar $^1/_4$ Grade noch deutlich ablesen kann. Zur Ausführung der Methode sind ferner benöthigt: Drei genaue Pipetten zum Abmessen von je 10 cc Milch, Aether und Alkohol; Alkohol von 90—92° Tralles und die sogenannte Quesneville'sche Alkalilösung, eine Mischung von Kalilauge und Ammoniak vom spec. Gewicht 1,000 bei 15° C. (32 cc Kalilauge von 1,34 spec. Gewicht bei 15° C. und 225 cc Ammoniak von 0,93 spec. Gewicht.) Es werden direct 10 cc Aether, 10 cc Alkohol und 10 cc Milch in den Butyrometer gemessen, 3 Tropfen Alkalilösung und nun nach Verschluss tüchtig umgeschüttelt. Sodann wird vorsichtig der Gummistopfen gelüftet, damit die Luft entweichen kann, und nun das Butyrometer auf eine halbe Stunde in 40° C. warmes Wasser gestellt. Meistens in 5—10 Minuten hat sich eine stark lichtbrechende Fettlösung innerhalb der verengten $^1/_{10}$ cc Gradeintheilung des Instrumentes abgeschieden. Gegen das Ende der Erwärmung nimmt man das Butyrometer öfters aus dem Wasser und klopft schwach an die Wandungen, oder dreht rasch, um etwa anhaftende Fetttröpfchen an die Oberfläche zu fördern. Ist die ganze Operation richtig ausgefallen, so muss die unter der Aetherfettschicht stehende, wässerige Flüssigkeit ganz klar und nicht trübe sein. Das Ablesen der Fettschicht (bei 40°) ist nun höchst einfach, man liest immer vom tiefsten Stand der runden Oberfläche der Fettlösung bis zur graden Fläche, welche die Fettschicht von der unteren Flüssigkeit trennt, die Grade ab und findet die Anzahl der $^1/_{10}$ cc entsprechenden Fettprocente aus der Tabelle, welche s. Z. von Schmidt und Tollens aufgestellt worden ist und auch genau für das Gerber'sche Lactobutyrometer passt. Das Instrument ist in 10 in $^1/_{10}$ cc getheilte Grade eingetheilt; hat man z. B. 11 Striche oder 11 Grade = $^{11}/_{10}$ cc Fettlösung abgelesen, so entsprechen dieselben nach der Tabelle von Schmidt und Tollens 3,37 % Fett. Die Fettlösung kann durch den Gummistopfen mehr oder weniger in die enge Röhre getrieben werden, wodurch das Ablesen sehr erleichtert wird. — Das Gerber'sche Lactobutyrometer wird von Eckenroth als ein praktisches und zuverlässiges Instrument zur raschen Fettbestimmung der Milch sehr empfohlen; sehr exactes Arbeiten muss vorausgesetzt werden.

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 530.

Der *Bestimmung des Fettgehaltes in Milch*, die während des Transportes sauer geworden, vermittelst des *de Laval'schen Lactokrits* stand der Umstand entgegen, dass die Vertheilung des Fettes in saurer, coagulirter Milch nicht gleichmässig ist, da das Fett mit niedergerissen wird. Da nun eine genau abgemessene Menge Milch, in der das Fett gleichmässig vertheilt ist, für die Ausführung dieser Methode Voraussetzung ist, schlägt M. Ekenberg[1]) vor, der sauren coagulirten Milch $^1/_{20}$ ihres Volumens käufliches Ammoniak hinzuzusetzen und kräftig durchzuschütteln. Es resultirt dann eine homogene Mischung und die Bestimmung kann in gewöhnlicher Weise nach Laval ausgeführt werden. Zur Bestätigung seiner Angabe liess Verfasser Milch, welche frisch vermittelst des Lactokrits durchschnittlich (6 Proben) 3,22 % Fett zeigte, sauer werden und bestimmte nach dem Zusatz von Ammoniak den Fettgehalt nach derselben Methode. Es wurden nach 48 Stunden gefunden: im Mittel 3,15 %, nach 5 Tagen 3,05 %, nach 7 Tagen 2,98 %, und nach 9 Tagen 2,97 %. Hieraus geht hervor, dass der Ammoniakzusatz eine weitergehende Anwendung des Lactokrits ermöglicht, und dass in alter Milch der Fettgehalt sich vermindert, was ja bereits bekannt ist. Hervorzuheben ist, dass das Ammoniak der Milchprobe in demselben Gefäss, in dem sie sauer geworden, zuzusetzen ist, da es nicht möglich ist, eine bestimmte Menge derselben in homogenem Zustande zu entnehmen. Das Volumen der sauren Milch muss daher bekannt sein.

Eine von Demichel neuerdings vorgeschlagene *Methode der Milchfettbestimmung* hat L. Graffenberger[2]) auf ihren Werth hin geprüft. Dieselbe ist eine Abänderung des Marchand'schen Lactobutyrometers. Bei dem Demichel'schen Apparat ist das Ablesungsrohr bis auf wenige Millimeter verengert und so ein sehr genaues Ablesen ermöglicht. Der untere Theil dieses Rohres ist etwa in der Form eines kleinen Erlenmeyer'schen Kölbchens bauchig erweitert, um ein gutes Durchschütteln zu ermöglichen. Um Milch, Aether und Alkohol einzufüllen und sodann das Fett in das Ablesungsrohr hinaufbefördern zu können, mündet in die bauchige Erweiterung ein bis fast zum Boden reichendes Rohr, durch welches man so lange Wasser nachfüllt, bis das Fett mit seiner unteren Grenze die Marke 12,6 erreicht hat, mit welcher die Graduirung der Ablesungsröhre beginnt (nach Marchand'schen Angaben bleiben nämlich 12,6 g Fett in einem Liter der ätheralkoholhaltigen Flüssigkeit gelöst, kommen also nicht zur Abscheidung). Die Zahl, bis zu welcher der obere Rand der Fettschicht reicht, giebt sodann die in einem Liter Milch befindliche Fettmenge an, durch 10 dividirt also die in Deutschland gebräuchlichere Bezeichnung nach Procenten. — Die dem Apparat beigegebene Anleitung lautet: Mittels einer Pipette misst man 10 cc Milch ab, lässt sie in den Apparat fliessen, fügt sodann zwei Tropfen Lauge und endlich 10 cc Aether und 10 cc Alkohol zu.

1) durch Pharm. Ztg. 1891, 578. 2) Pharm. Ztg. 1891, 36, 676.

Nachdem gut geschüttelt, wird der Apparat in ein Wasserbad von 40° gestellt. Das Fett scheidet sich hierbei in kleinen Tröpfchen ab. Nach 10 Minuten wird der Apparat aus dem Wasserbade genommen, und Wasser von derselben Temperatur zugefügt, bis das Fett die Marke 12,6 mit seinem unteren Meniskus erreicht hat, und die Ablesung vorgenommen. Das Schütteln hat so lange zu erfolgen, bis Aether und Milch eine gleichmässige Emulsion bilden. Alkohol von 91—92 % und eine Lauge von 1,27 spec. Gewicht fand Graffenberger am geeignetsten; ferner erhielt derselbe bessere Resultate, wenn er das Instrument vor dem endgültigen Ablesen noch 20—30 Minuten lang in Wasser von 20° C. stellte und nicht sofort der Originalvorschrift gemäss bei 40° C. ablas. Trotz alledem besitzen wir in dem Demichel'schen Apparate keine besonders genaue Milchfettbestimmungsmethode, denn Graffenberger beobachtete Differenzen bis zu 0,3—0,5 %. — Einzelnen Bestimmungen mittels dieses Instruments ist gar kein Werth beizumessen; man erhält beim Arbeiten mit diesem bequemen und billigen Apparate aber sehr wohl gute Resultate, wenn man eine Reihe von Bestimmungen in derselben Milch ausführt, sodann die eine oder andere augenscheinlich weit differirende Bestimmung ausschaltet und aus den untereinander stimmenden Resultaten die Mittelsummen als wahren Fettgehalt der Milch annimmt. Arbeitete Verf. in dieser Art, so erhielt er in einer grösseren Reihe von Bestimmungen stets gute Resultate. Die grösste hierbei erhaltene Abweichung von den Zahlen des Soxhlet'schen Apparates betrug 0,06 %.

Vergleichende Versuche, die S. Weinwurm[1]) mit dem *Demichel'schen Lactobutyrometer* und dem *Soxhlet'schen Apparate* ausführte, ergaben, dass der Demichel'sche Apparat in seiner heutigen Verwendungsweise auf einem unrichtigen Principe beruht und weder für Laboratorien noch für Meiereien empfohlen werden kann.

J. Pinette[2]) empfiehlt die *Schmid'sche Methode der Milchfettbestimmung* in folgender, von ihm modificirten Fassung: 10 cc Milch werden in einem Erlenmeyer-Kolben mit 10 cc Salzsäure erwärmt, bis sich das anfangs geronnene Eiweiss wieder in der Salzsäure zur braunen Flüssigkeit gelöst hat und auf der Oberfläche nur die geschmolzenen Fettaugen der Milch umherschwimmen. Man lässt dann etwas abkühlen, überführt in eine in cc getheilte Messbürette, die am Fusse mit Glashahn, am Halse mit Glasstöpsel versehen ist. Dann wird der Erlenmeyer-Kolben noch mehrmals mit einer Mischung von Aether und Petroläther zu gleichen Theilen nachgespült, schliesslich mit derselben Mischung die Bürette ziemlich bis zum obersten Theilstriche angefüllt. Man verschliesst fest mit dem Glasstöpsel und schwenkt einige Zeit tüchtig hin und her, so dass man sicher alles Fett in Lösung gebracht hat. Man lässt dann bis zur völligen Klarheit der

1) Milchztg. 1891, 56. 2) Chem. Ztg. 1891, 1838.

Aetherschicht absetzen, liest den Stand derselben ab, pipettirt einen aliquoten Theil ab, verdunstet das Lösungsmittel, trocknet und wägt.

Die *Bestimmung des Fettgehaltes der Milch nach dem Verfahren von W. Schmid-Bondzynski* empfehlen E. Schmidt und A. Partheil[1]) als sehr genau und in kurzer Zeit (zwei Stunden) ausführbar. Der hierzu benöthigte, von Gerhard in Bonn zu beziehende Apparat besteht aus einer starken Glasröhre, welche an dem einen Ende mit kugelartiger Erweiterung geschlossen ist; desgleichen ist sie in der Mitte kugelförmig ausgebaucht. Die Röhre trägt eine Scala bis 50 cc, in welche die kugelartigen Erweiterungen mit eingerechnet sind. In die untere Kugel des Apparates bringt man 10 cc der gut durchgeschüttelten Milch mittels einer Pipette, fügt 10 cc rauchender Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht (eine solche Salzsäure ist zur richtigen Ausführung unbedingt erforderlich) hinzu und erhitzt 1 Minute lang auf dem Drahtnetz, d. h. bis die Flüssigkeit durch entweichende Salzsäureblasen in lebhaftes Aufwallen geräth und alle Caseïnflocken wieder in Lösung gegangen sind. Die etwas bräunlich gefärbte, durch die suspendirten Fetttröpfchen schwach getrübte Flüssigkeit wird nunmehr unter der Wasserleitung rasch auf etwa 40° abgekühlt, das Röhrchen mit Aether so weit gefüllt, dass der oberste Theilstrich der Scala noch nicht erreicht ist, ein vorher aufgepasster, gut schliessender Korkstopfen aufgesetzt, der Röhreninhalt 5 Minuten lang kräftig durchgeschüttelt, und der Apparat zum Absetzen bei Seite gestellt. Inzwischen hat man ein leichtes Erlenmeyer'sches Kölbchen von etwa 50 cc Inhalt getrocknet und gewogen. Nach Verlauf einer halben Stunde liest man das Volumen der Aetherfettlösung ab. Die Milchsalzsäuremischung hat durch Aufnahme von Aether ihr Volumen so weit vergrössert, dass ihre Oberfläche innerhalb der Scala liegt. Man liest also oben und unten an der Scala den unteren Meniscus der Aetherfettlösung ab: Die Differenz beider Ablesungen ist das gesuchte Volumen. Man pipettirt nun mit einer Pipette, welche zweckmässig so gewählt wird, dass ihre Spitze nicht bis in die Milchsalzsäuremischung hineinreicht, 20 cc der Aetherfettlösung ab, bringt dieselbe in das oben erwähnte, gewogene Erlenmeyer'sche Kölbchen, dunstet den Aether bei mässiger Wärme ab und trocknet das zurückbleibende Fett bei 100° bis zum constanten Gewicht. — Die Berechnung des Resultates ist sehr einfach. Gesetzt, die Aetherfettlösung habe bei der Ablesung oben 53,4 und unten 24,6 ergeben, das Volumen derselben habe mithin 53,4 — 24,6 = 28,8 cc betragen und das aus 20 cc dieser Aetherfettlösung gewonnene Milchfett habe 0,2030 g gewogen, so enthielten die gesammten 28,8 cc der Aetherfettlösung 0,29232 g Fett: $20 : 28,8 = 0,2030 : x = 0,29232$. Diese Fettmenge ist in den angewendeten 10 cc Milch enthalten. War das spec. Gewicht der Milch 1,030, so ergiebt sich der Fettgehalt

1) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 507 u. 581.

der letzteren in Gewichtsprocenten aus dem Ansatze: 10,3 : 100 = 0,29232 : x = 2,83 %.

Zum Schluss weist Partheil die von Molinari (s. hierunter) gegen die Schmid-Bondzynski'sche Methode gemachten Einwendungen zurück und betont nochmals die einfache und schnelle Ausführung der Methode. (E. Molinari[1]) hatte die Schmid'sche Methode geringfügig modificirt und insbesondere einen Apparat zur Ausführung derselben angegeben, welcher complicirter ist als derjenige Bondzynski's).

Zur *Bestimmung des Fettgehaltes der Magermilch* empfiehlt C. Besana[2]) in der homogen gemachten Milch die Fettkügelchen mittels des Mikroskopes zu zählen und ihre Anzahl mit einem für alle Mal experimentell zu bestimmenden Coëfficienten zu multipliciren.

Bestimmung des Fettgehaltes in geronnener Milch mittels der Soxhlet'schen aräometrischen Methode; von M. Kühn[3]). Verfasser bespricht hauptsächlich Versuche um die geronnene Milch zu verflüssigen, was am besten durch einen Zusatz von 5 cc Soxhlet'scher Kalilauge zu 200 cc Milch erreicht wird. Ist die Menge der zur Untersuchung eingesandten Milch unbekannt, so wird sie nebst Flasche gewogen, in ein Becherglas entleert, und die Flasche zurückgewogen. Aus dem Gewicht dieser Milch wird das Volumen berechnet und mit der entsprechenden Menge Kalilauge versehen; die Verflüssigung wird dadurch bewerkstelligt, dass man die mit Lauge versetzte Milch durch einen fein gelochten blechernen Seiher rührt. Die Flasche wird nun mit der verflüssigten Milch wiederholt nachgespült, gereinigt, getrocknet und wiederum gewogen, aus der Gewichtsdifferenz ergiebt sich der noch in der Flasche verbliebene Milchrest, der noch mit entsprechender Menge der erwähnten Kalilauge zu versetzen ist. Von der verflüssigten Milch misst man 205 cc in eine Schüttelflasche ab, setzt bei Vollmilch noch 5 cc Lauge zu und arbeitet weiter nach der Originalvorschrift. Bei Magermilch setzt man vor den zweiten 5 cc Lauge 0,5 cc Seifenlösung zu. Um die Aetherfettlösung abzuscheiden, muss man fast immer Centrifugalkraft anwenden.

Im Anschluss hieran bemerkt Verfasser noch, dass die Milch in der wärmeren Jahreszeit am besten in fast völlig gefüllten Schüttelflaschen gleich abgemessen zur Untersuchung eingesandt wird. Die Flasche ist soweit zu füllen, dass nur eine kleine Luftblase bleibt, die der Milch die nöthige Ausdehnung auf dem Transport gestattet. Conservirende Zusätze sind am besten zu vermeiden, denn sie schützen die Milch nicht immer vor dem Gerinnen und die Resultate sind weniger genau, wie die von geronnener Milch.

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 2204. 2) Chem. Ztg. 1891, 54.
3) Molk.-Ztg. 1891, 14 durch Vierteljahrsschr. d. Chem. d. Nahrungs- u. Genussmittel 1891, 6, 168.

Die *Proteïde der Kuhmilch;* von A. B. Leeds[1]). Die normale Kuhmilch enthält drei Gruppen von Stoffen:

1) Suspendirte Stoffe: Nucleïn, eine phosphorhaltige Verbindung von nicht genau bekannter Zusammensetzung; ferner Fettkügelchen, die keine Hülle haben, sondern in einer colloidalen (etwas klebrigen oder zähen) Flüssigkeit schwimmen und sich unter gewöhnlichen Temperatur- und Reactionsverhältnissen vermöge ihrer physikalischen Beschaffenheit als getrennte Kügelchen erhalten können.

2) Stoffe in colloidalem Zustande: Caseïn und Lactalbumin. Das Caseïn scheint mit Alkali und vielleicht auch mit Kalk und Phosphorsäure verbunden zu sein; es ist fällbar durch verdünnte Säure.

3) Gelöste Stoffe: ein stickstoffhaltiges Ferment, das Stärke verflüssigt, „Galactozymase" genannt; Milchzucker, Kochsalz und gewisse lösliche Verbindungen der Phosphorsäure.

Durch die Sterilisirung wird das Ferment „Galactozymase" zerstört und coagulirt; nach der Gerinnung ist es unlöslich und befindet sich in dem durch verdünnte Säuren entstehenden Niederschlage. Ein Theil des in der Milch enthaltenen Lactalbumins wird coagulirt, doch — selbst bei lange andauerndem Erhitzen — nicht vollständig. Diese Coagulation wirkt indess verdickend auf die Milch und verstärkt den colloidalen (schleimigen) Charakter derselben. Das Caseïn wird durch die Hitze nicht coagulirt; doch wird es nach dem Erhitzen durch den Lab weniger leicht zum Gerinnen gebracht und durch Pepsin und Pankreatin nur langsam und unvollkommen verdaut. Die Fettkügelchen werden durch die Hitze etwas angegriffen und nach längerem Stehen zeigen sich zuweilen Klümpchen von Butterfett an der Oberfläche der Milch. Die geronnenen Proteïde setzen sich an die Fettkügelchen und bewirken wahrscheinlich die von einigen Forschern festgestellte weniger vollkommene Aufnahme des Fettes. Der Milchzucker wird durch lange fortgesetztes Kochen vollständig zersetzt und vielleicht auch schon in der für die Sterilisirung üblichen Zeit bis zu einer gewissen Grenze verändert; sterilisirte Milch ist deshalb weniger vollständig verdaulich als rohe.

Analysen von *condensirter Milch* aus der Revaler Condensiranstalt veröffentlicht A. Jürgens[2]).

Ueber die *Wirkung von Milch-Conservirungsmitteln;* von A. W. Stockes[3]). In dieser Arbeit werden die Resultate von Versuchen mitgetheilt, welche bezwecken den conservirenden Einfluss verschiedener Substanzen auf die Milch klarzulegen. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

---

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 1891, 13, 72 durch Chem.-Ztg. Rep. 1891, 41 u. 43.
2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1891, 199. 3) Chem. Ztg. 1891, 46.

Conservirungsmittel	Verhältniss des Mittels zu 1000 Th. Milch	Zeit während welcher die so behandelte Milch sich länger gut erhält als nur gekochte	Säuregehalt auf Milchsäure in Procenten berechnet.
Natrium- u. Calciumcarbonat .	1 2	5 20	0,32 0,45
Borax (krystallisirt)	1 2	17 25	0,40 0,42
Borsäure	1 2	24 42	0,44 0,48
Borax und Borsäure	1 2	20 27	0,42 0,49
Salicylsäure	?	20	0,44

Vieth bemerkt zu den Ausführungen des Verfassers, dass er im Herbst voraussichtlich andere Resultate erhalten haben würde, da die Milch dann schneller sauer wird. Was die Frage der Conservirung der Milch anlangt, so gehen Vieth u. A. nicht mit Unrecht von der Ansicht aus, dass die Kälte das einzig zulässige Conservirungsmittel sei, und dass die Anwendung fremder Körper wie Salicylsäure u. s. w. als Verfälschung aufzufassen sei.

Glacialin[1]) ist ein Mittel zur Conservirung von Lebensmitteln, namentlich von Milch; es besteht der Hauptsache nach aus *Borsäure* und Natriumbicarbonat.

Die *Haltbarkeit einiger durch Wärme sterilisirter Kuhmilchconserven* bespricht A. Müller[2]). Eine *sterilisirte Milch* (zehn Jahre alt) in $^1/_8$-Literflaschen mit paraffinirtem Korkstopfen von C. Drenckhan hergestellt, wurde völlig unverändert gefunden; eine von C. Drenckhan hergestellte *condensirte Milch* ohne Zusatz nach E. Scherff's D. R. P. in Blechbüchsen war nach etwa 10 Jahren gleichfalls noch tadellos. Schliesslich wurde eine dritte Probe untersucht, entstammend der Swis Dairy Co. Limited Utwyl, Switzerland, als *„Pure condensed baby infant and child aus weetened Brand Swiss Milk“* bezeichnet; die Conserve war in Blechbüchsen, die nicht verlöthet sondern durch Aufpressen des mit einem Pappring versehenen Deckels luftdicht verschlossen waren, enthalten und zeigte nach etwa 10 Jahren noch normale Beschaffenheit.

Einen *neuen Milchsterilisirungsapparat* hat A. Cornaz[3]) construirt.

F. Soxhlet[4]) hat seinen *Milchsterilisirungsapparat* wie folgt verbessert. Man füllt die Flaschen wie bisher, setzt sie in den

1) Milchztg. 1891, 88, durch Vierteljahrsschr. d. Chem. d. Nahrungs- u. Genussmittel 1891, 6, 450. 2) Ebenda 449. 3) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 302. 4) Chem. Ztg. 1891, Rep. 176.

Flaschenhalter, legt auf die Mündung jeder Flasche ein glattes Gummischeibchen, welches man vor dem Herabfallen durch ein kurzes, über den Flaschenhals gestülptes Rohrstück schützt, stellt den Einsatz in den Kochtopf, erhitzt wie bisher 45 Minuten und hebt den Einsatz sammt Flasche aus dem Kochtopf. Während des Erhitzens wird die in den Flaschen enthaltene Luft zu etwa $^6/_7$ ausgetrieben, wobei die Gummischeibe als Druckventil wirkt. Bei Abkühlung der Flaschen wird die Gummischeibe durch den äusseren Luftdruck fest an die Innenwand der Mündung gepresst, so einen pneumatischen, ungemein festsitzenden und dauernd luftdichten Verschluss bildend. Will man die erkaltete Flasche öffnen, so braucht man nur an den Rand der Gummischeibe zu zupfen oder zu drücken; es tritt Luft in die Flasche und die Gummiplatte legt sich lose auf die Flaschenmündung. Die nach diesem Verfahren sterilisirte Milch hält sich bei mittlerer Zimmertemperatur mindestens 4 Monate ohne Zersetzung. Soxhlet berichtet weiter über Versuche, welche zu einer Neuformulirung des Begriffes „*Kindermilch*" führten. Er betrachtet als Kindermilch jede frische, normal zusammengesetzte Milch, welche sich durch $^3/_4$—1stündiges Erhitzen auf den Siedepunct des Wassers vollständig oder doch so weit sterilisiren lässt, dass sie sich, bei Brutwärme (35° C.) aufbewahrt, mindestens 1 Monat lang unzersetzt erhält.

Hesse[1]) macht über das *Sterilisiren der Milch mittels strömenden Wasserdampfes* folgende Mittheilung. Die vorgewärmte Milch wird in $^3/_4$ Liter haltende Flaschen mit Patentverschluss abgefüllt und schnell in den Dampfapparat gebracht, in welchem sie $1^3/_4$ Stunden lang ununterbrochen strömenden Wasserdampf von 100° ausgesetzt wird. Wichtigste Bedingung für das Gelingen ist grösste Sauberkeit bei der Gewinnung der Milch (sorgfältige Reinigung der Euter vor dem Melken und Sauberkeit der Hände des Melkers) und bei ihrer Behandlung bis zum Einbringen in den Dampfapparat.

Zur *Sterilisirung der Milch im Haushalt* hat Escherich[2]) einen Apparat construirt; derselbe ist von Theodor Timpe in Magdeburg angefertigt.

Ueber die *Herstellung von Dauermilch unter Anlehnung an Versuche mit einem bestimmten neueren Verfahren* verbreiten sich ausführlich R. J. Petri und Alb. Maassen[3]).

Koplick[4]) betont, dass die gewöhnlichen *Sterilisirungsmethoden* im Haushalt ungenügend sind, die blosse Errungenschaft, dass so behandelte Milch nicht sauer wird, genügt nicht, um eine ideale Säuglingsnahrung herzustellen. Die Milch kann infolge des Kartoffelbacillus, welcher sich überall findet und erst unter höherer Temperatur abgetödtet wird, der alkalischen Gäh-

1) Pharm. Centralh. 1891, 283. 2) Ebenda 224.
3) Arbeit. d. kaiserl. Gesundheitsamts 1891, Bd. VII.
4) durch Pharm. Centralh. 1891, 526.

rung unterliegen. Es kommt daher vor allen Dingen darauf an, die Milchgefässe mindestens zwanzig Minuten strömenden Dämpfen auszusetzen und dann mit der bei 100° C. sterilisirten Milch zu füllen. Wird die Milch täglich so zubereitet, und jedes Product nicht länger als 24 Stunden aufbewahrt, so reicht dieses Verfahren vollkommen aus, um den Kindern eine keimfreie Nahrung zu liefern. Bezüglich der Verdaulichkeit der sterilisirten Milch ist noch viel zu lernen; Koplick fügt, um sie verdaulicher zu machen, Pancreatin hinzu.

Davis[1]) betont, dass durch die Sterilisirung das stärkeverflüssigende Ferment der Milch vernichtet wird und coagulirt. Auch das Milchalbumin coagulirt zum Theil und macht hierdurch die Milch dicker; die Fettkügelchen werden in geringem Maasse durch die Hitze verändert und der Milchzucker wird bei langem Erhitzen vollständig zerstört. Im Allgemeinen wird die sterilisirte Milch weniger vollkommen verdaut als die normale. Davis' Methode besteht in Folgendem: Die Milch wird durch Kalkwasser schwach alkalisch gemacht und dann für 6 Minuten einer Temperatur von 46° oder, wenn das Präparat erst später benutzt wird, der Siedetemperatur, aber nur für kurze Zeit ausgesetzt; immer aber wird Pancreatin hinzugesetzt.

Butter.

Auf der *Versammlung von Nahrungsmittel-Chemikern und Mikroskopikern*[2]), welche in Wien am 12. und 13. October abgehalten worden ist, wurde auf Antrag von Meissl die folgende Resolution angenommen:

„Bei der Untersuchung der Butter auf einen Gehalt an fremden Fetten ist bis auf Weiteres nach der Methode Reichert-Meissl vorzugehen. Die Grenzzahlen für die cc $^1/_{10}$-Normallauge sind zu erwägen."

Ueber die *Verwendung der Centrifuge bei der Butteranalyse* spricht Wilh. Thörner[3]) in einer umfassenden Abhandlung.

Zur *Bestimmung des Wassers in der Butter* werden nach O. Henzold[4]) 20 g ausgeglühter Bimstein, welcher im Exsiccator erkaltete, in einer flachen Porzellanschale abgewogen und dann die Butter (10—12 g) hinzugefügt. Man setzt die Schale so lange auf den Trockenschrank, bis die Butter geschmolzen ist, rührt mit einem Glasstabe, welcher mit der Schale gewogen ist, um, setzt dann die Schale in den Trockenschrank und trocknet zwei Stunden bei 100° C. Aus den vom Verf. angestellten Versuchen geht hervor, dass es sich nicht empfiehlt, länger als zwei Stunden zu trocknen, da sonst die Butter bereits bedeutend an Gewicht zunimmt.

Zur öligen und talgigen Butter; von J. Siedel[5]). Das Oelig-

1) durch Pharm. Centralh. 1891, 526.
2) Zeitschr. f. Nahrungsmittel-Untersuchg. u. Hygiene, 1891, 334.
3) Chem. Ztg. 1891, 15, 1201. 4) Chem. Ztg. 1891, Rep. 51.
5) Landw. Wochenbl. f. Schleswig-Holstein vom 16. Oct. 1891; Vierteljahrsschrift d. Chem. d. Nahrgs.- u. Genussmittel 1891, 6, 458.

werden der Butter soll durch schlecht verzinnte Gefässe bedingt sein; eine Neuverzinnung der Gefässe wird empfohlen, um die Veränderung der Butter zu verhüten.

Zur *Bestimmung der freien Säuren in der Butter* empfiehlt C. Besana[1]) folgendes Verfahren. Man schmilzt 20 g Butter auf dem Wasserbade, trennt von der Buttermilch, filtrirt und wägt 10 g des noch flüssigen Fettes in einen gut zu verschliessenden Cylinder von etwa 40 cc Inhalt und 17—18 mm Durchmesser. Man erwärmt das Fett etwas durch Eintauchen in ein Wasserbad von 45—50° und behandelt dann folgendermaassen mit 45 cc 95 %igem Alkohol in 3 Portionen. In den Cylinder werden zunächst 15 cc Alkohol gegeben, worauf man einige Minuten im Wasserbade erwärmt, dann den Cylinder herausnimmt, etwa eine Minute lang schüttelt und dann wieder in's Wasserbad taucht, bis sich der Alkohol von der öligen Schicht getrennt hat. Derselbe wird vorsichtig in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen decantirt und dieselbe Behandlung noch zweimal mit je 15 cc Alkohol wiederholt. Man titrirt dann unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator die alkoholische Lösung mit $^1/_{10}$-Normalnatronlauge. — Die Anzahl $^1/_{10}$ cc Natronlauge bezeichnet Besana als den „Säuregrad" der Butter und nicht als den „Grad der Rancidität", weil die durch Geruch und Geschmack erkennbare Rancidität nicht immer der Menge der in dem Butterfett enthaltenen freien Säuren proportional ist.

R. Wollny[2]) theilt die Resultate der auf seine Anregung an verschiedenen Orten ausgeführten *Butteruntersuchungen* mit. Von der Aufstellung von Grundzahlen musste ganz abgesehen werden, denn sowohl Wollny, wie noch andere Forscher haben Reichert-Meissl'sche Zahlen gefunden, die bis zu 20 herabgehen, so dass die ursprünglich aufgestellte unterste Grenze von 26 aufgegeben werden musste.

Weiterhin hat Verfasser das Brechungsvermögen des flüssigen Butterfettes sowie das seiner Verfälschungsmittel studirt und der ursprünglich von Al. Müller und Skalweit aufgestellten Methode eine practische Form gegeben. Mit einem grossen Abbé'schen Refractometer von C. Zeiss fand Verfasser bei 22° folgende Brechungsexponenten:

Naturbutter	1,4607—1,4621	Sesamöl	1,4717—1,4721
Kunstbutter	1,4661—1,4698	Cottonöl	1,4715—1,4716
Margarine	1,4649—1,4650	Olivenöl	1,4689—1,4700
Erdnussöl	1,4700—1,4701	Rüböl	1,4731—1,4735.

Als Mittel erhielt Wollny nach 4jähriger Beobachtungszeit bei 25° C. für:

Naturbutter	1,4590—1,4620
Margarine	1,4650—1,4700
Mischbutter	1,4620—1,4690.

Alle Proben mit einem höheren Brechungsexponenten, wie 1,4610

1) Chem. Ztg. 1891, 410. 2) Corresp. d. Milchw.-Vereins 1891, No. 39; durch Chem. Centralbl. 1891, 62, Band II, 1004.

sind als verdächtig zu untersuchen. Verfasser hat ferner das Abbé'sche Refractometer mit einer Vorrichtung versehen, die gestattet, bei einer Temperatur zu arbeiten, die über dem Schmelzpunct der Butter liegt.

Optische Untersuchung von Butterfett; von H. O. G. Ellinger[1]). Ellinger hat im Jahre 1891 510 Proben reiner dänischer Butter mit dem von Amagat und Jean construirten *Oleorefractometer* untersucht. Die Beobachtungen wurden zu nachstehenden Zeiten gemacht. A) Februar—Juni (incl.) B) September—October, C) November, D) December. Das Brechungsvermögen nimmt im Herbst zu und im letzten Theile des Jahres wieder ab. Die Mittelwerthe der Beobachtungen für die 4 Perioden waren:

$$A = 30\,^1/_2, \quad B = 27, \quad C = 30\,^1/_2, \quad D = 33.$$

Naturbutter schwankt von 37°—23°, doch zeigt sie selten über 35°, wenn man die Herbstmonate nicht beachtet, so war die kleinste Ablesung 27°.

Verschiedene Margarinesorten zeigen nach ihrem Gehalt an Butterfett verschiedene Brechungsvermögen; Margarine mit angeblich 0,5 % Butterfett zeigte —8°. Mischt man Naturbutter von 35° zu gleichen Theilen mit eben erwähnter Margarine, so zeigt das Product 21,5° (die untere Grenze für reine Butter ist 23°). Es lässt sich auf diese Weise mit Sicherheit ein Zusatz von 45 % Margarine zur Butter ermitteln.

Sättigungszahlen für die flüchtigen Fettsäuren der niederländischen Buttersorten theilen A. J. Swaving und C. Wellemann[2]) mit. Verfasser haben längere Zeit hindurch 178 Butterproben aus allen Provinzen nach der in der Ueberschrift angegebenen Richtung hin geprüft und gelangen zu folgenden Schlüssen:

1) Die Bildung der flüchtigen Fettsäuren in der Butter ist sowohl abhängig von der Lactation, als von der Fütterung.

2) Beim Eintritt der Lactation steigt der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren; im Verlaufe derselben fällt er. Im Anfang des Weideganges steigt die Anzahl der flüchtigen Fettsäuren oder sie wird auf einem ziemlich hohen Stand erhalten, bei fortgeschrittener Jahreszeit nimmt jene Anzahl wieder ab. — Futterrübenblätter scheinen die Sättigungszahl herabzudrücken; Heu und Leinkuchen geben ziemlich gleiche Zahlen wie Wiesengras im Spätherbst.

3) Wegen der grossen Abwechselung der Zeit, worin die Lactation eintritt, wegen des Einflusses, den verschiedenartiges Futter auf die Menge der flüchtigen Fettsäuren ausübt, lassen sich weder für die einzelnen Provinzen, noch für die einzelnen Monate, maassgebende Grenzzahlen feststellen.

4) Als untere Grenze für die Beurtheilung der Butter im Allgemeinen auf Grund der Wollny'schen Methode dürfte die

1) Tidskrift for Phys. og Chem. 1891, 102; durch Chem. Ztg. Repert. '91, 15, 165. 2) Landw. Versuchsstat. 1891, 38, 315; durch Vierteljahrsschr. d. Chem. d. Nahrgs.- u. Genussmittel 1891, 6, 179.

Sättigungszahl 19 cc $^1/_{10}$ N.-Alkali für 5 g ausgeschmolzenes Butterfett als statthaft bezeichnet werden können (s. p. 649).

Eine *Modification der Reichert'schen Destillationsmethode* theilen H. Leffmann und W. Beam[1]) mit. Um bei der Verseifung von Fetten den Weingeist auszuschalten, benutzen Verfasser eine alkalische Glycerinlösung (25 cc NaOH lauge (50 %) und 125 cc reines Glycerin). Die alkalische Glycerinlösung ist in der Kälte ganz dickflüssig und lässt sich in Glasstöpselflaschen aufbewahren. Soll eine gemessene Menge gebraucht werden, so ist die Lösung zu erwärmen. Zur *Ausführung des Versuches* bringt man in ein Kölbchen 5 g filtrirtes Butterfett und 10 cc der alkal. Glycerinlösung und erwärmt über der Lampe unter öfterem Umschütteln bis alles Wasser ausgetrieben ist, man schwenkt nun noch bis zur völligen Verseifung einige Secunden um und löst die fertige Seife in 90 cc Wasser, das anfangs tropfenweise zuzusetzen ist. Die Seifenlösung wird darauf mit 50 cc verdünnter H_2SO_4 (25 cc H_2SO_4 im Liter) zerlegt und alsdann in bekannter Weise destillirt. Bei blinden Versuchen fordert das Destillat 0,2—0,3 cc $^1/_{10}$-Normal-Alkali zur Sättigung.

Zum *Nachweise von Verfälschungen des Kuhbutterfettes mit anderen Fetten*, sowie zur *Ermittelung des Kuhbutterfettgehaltes der Margarine* verseifen J. König und F. Hart[2]) das Fett mit Barythydrat und bestimmen den an lösliche Fettsäuren gebundenen Baryumgehalt. Zur Ausführung des Versuches werden etwa 5 g des zu untersuchenden Fettes in einem 300 cc fassenden Kochkolben abgewogen, 60 cc Alkohol zugefügt, auf dem Wasserbade erwärmt, bis beim Umschütteln alles Fett klar gelöst ist, darauf mit 40 cc heissen Barytwassers (17,5 g Barythydrat in 100 cc Wasser) versetzt und unter Zusatz einiger Stückchen Bimstein 3—3$^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler bis zur vollständigen Verseifung gekocht. Während des Erkaltens der Seifenlösung entsteht eine starke Ausscheidung der gelösten fettsauren Baryumsalze. Man füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf, schüttelt tüchtig durch, filtrirt und leitet in 250 cc des Filtrates CO_2, bis die alkalische Reaction verschwunden, wozu bei mässigem CO_2-Strom ungefähr 20 Minuten nöthig sind. Das Ganze wird alsdann in einer Porzellanschale zunächst auf freier Flamme gekocht und zuletzt auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampft. Man lässt erkalten, versetzt den Rückstand unter allmählichem Zusatz und tüchtigem Durchrühren mit 250 cc Wasser und filtrirt von der milchig trüben Flüssigkeit 200 cc ab. Das klare Filtrat wird mit etwas Salzsäure und Schwefelsäure versetzt und gekocht; das ausgeschiedene Baryumsulfat in üblicher Weise gesammelt und gewogen. Die gefundene Menge Baryumsulfat multiplicirt mit 0,657 giebt die den löslichen Fettsäuren entsprechende Menge Aetzbaryt, die mit $^3/_2$ multiplicirt und auf 5 g Fett umgerechnet

1) Analyst 1891, 16, 153; durch Chem. Centralbl. 1891, 62, Bd. II, 509.
2) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1891, 292.

wird, um sie mit der Reichert-Meissl-Wollny'schen Zahl vergleichbar zu machen. Die so gefundene, den löslichen Fettsäuren entsprechende Menge Baryt wird „Barytzahl" genannt. Es ist nöthig, vor Ausführung des Versuchs einen blinden Controllversuch ohne Fett anzustellen, da das Barythydrat selten chemisch rein und der Weingeist häufig schwach säurehaltig ist; die so ermittelte Menge $BaSO_4$ ist von der bei Fetten gefundenen Menge abzuziehen. Die Verfasser haben nach dieser Methode von 28 Fetten und Oelen die Barytzahl und ausserdem die Reichert-Meissl-Wollny'sche Zahl, die Köttstorffer'sche Verseifungszahl und die Hübl'sche Jodzahl bestimmt und die Resultate in einer Tabelle zusammengestellt. Die Barytzahl geht im Allgemeinen, mit Ausnahme des Palmkern- und Cocosnussfettes, mit der Reichert-Meissl-Wollny'schen Zahl parallel, d. h. steigt und fällt mit ihr; ferner sind die Barytzahlen für Butter- und andere Fette unterschiedlich genug, um zum quantitativen Nachweise von anderen Fetten in der Butter, wie umgekehrt, zu dienen.

Zur *Prüfung des Butterfettes auf fremde Fette* giebt M. Bockairy[1]) folgende Methode an. In einen calibrirten Mischcylinder bringt man 15 cc Toluol, dann 15 cc des geschmolzenen und filtrirten Fettes, schliesslich 40 cc Alkohol von 96,7 Volumprocenten. Bei 18° bleibt das Fett im Toluol gelöst, der Alkohol nimmt den oberen Theil des Cylinders ein. Man taucht nun den Cylinder in ein Wasserbad von 50°, lässt einige Zeit darin, bis die Flüssigkeit dieselbe Temperatur angenommen, schüttelt dann gut durch und bringt in ein Wasserbad von 40°. Sind nur fremde Fette zugegen, so bildet sich augenblicklich eine Trübung. Ist dagegen reines Butterfett oder ein Gemisch vorhanden, so mischen sich die beiden Flüssigkeiten, ohne sich zu trüben. Man lässt nun eine halbe Stunde in dem Wasserbade von 40° C.; nach dieser Zeit zeigt sich reines Butterfett klar oder nur schwach getrübt. Sind jedoch fremde Fette beigemengt, so entsteht alsbald eine Trübung und allmälig eine Trennung der Flüssigkeitsschichten. Das Volumen der unteren Schichte wird um so grösser, je mehr fremde Fette zugegen sind. Bei Mischungen von Margarin mit Butterfett betrug die abgesetzte Flüssigkeitsschicht unter Beobachtung des oben angegebenen Verfahrens: bei 10 % Margarine 11 cc, bei 20 % 14 cc, bei 50 % 19 cc, bei 75 % 20 cc, bei Margarine ohne Butterfett 21 cc.

Ueber *ein Mittel, die der Butter zugemischte Margarine nachzuweisen;* von M. R. Lézé[2]). Vor einiger Zeit gab Verfasser an, dass sich die Butter, falls man sie bei ihrer Schmelztemperatur mit einer Geschwindigkeit von 60 m in der Secunde eine Stunde lang centrifugirt, in drei Schichten sondert, eine untere wässerige, eine mittlere weissliche, emulsionsähnliche, eine obere reine Fettschicht. Die mittlere Schicht ist die beträchtlichere, enthält aber

1) durch Zeitschr. des Allgem. österr. Apoth.-Ver. 1891, 385.
2) Revue internat. des falsifications IV, 117.

kein Margarin. Die Handelsmargarine zeigte unter dem Mikroskope grosse Mengen emulgirter Luftbläschen, und diese kleinen Bläschen geben der frisch geschmolzenen Margarine ein milchiges Aussehen, beim Erwärmen jedoch verflüchtigt sich die Luft, und die Masse sieht ölig aus. Um die Trennung der wässerigen Schicht schneller zu bewerkstelligen, verfiel Verfasser auf die Idee, der Masse einen wasserentziehenden Körper zuzusetzen, und wählte hierzu Zuckersirup. Folgendes Verfahren erwies sich als geeignet: Man giesst 1,7 cc concentrirten Sirups in ein verschliessbares und bei 10 cc gemarktes Glasrohr, setzt es in ein lauwarmes Wasserbad und giesst allmälig bis zu Marke 10 Butter zu, schüttelt nach dem Verschluss das noch warme Glasrohr, befestigt es an einem Faden und lässt es einige Secunden an der Schleuder drehen. Reine Butter erkennt man dann sofort, die Fettschicht ist durchsichtig und klar, die weissliche Emulsion ist voluminös, sich bei hinreichend langem Schleudern schön absetzend. Bei den margarinhaltigen Buttern bleibt die Fettmasse löslich und milchig. Diese Reaction ist ebenso deutlich als empfindlich, noch 10—15 % Margarin anzeigend. Gesalzene Butter zeigt dasselbe Verhalten wie frische. Die Margarine zeigt bekanntlich das Phänomen der Ueberschmelzung und theilt dieses den mit ihr vermischten Fetten mit, verfälschte Butter ist also halbdurchsichtig im erstarrenden Zustand und behält länger ihr öliges Aussehen als die beim Erkalten rasch teigig werdende reine Butter. Zur leichteren Ausführung des Verfahrens liess Verfasser verschliessbare, aus zwei cylindrischen Theilen bestehende Röhren anfertigen; der untere, sehr enge Theil ist bis zu 3 cc in $^1/_{10}$, der obere bis zu 12 cc in Centimeter getheilt. Dieses Instrument wird während des Schleuderns in eine Holzröhre gesteckt, die mit einer Geschwindigkeit von 3—4 m per Secunde geschleudert wird. Eine sich nicht klärende Butter ist unbedingt verdächtig und muss näher untersucht werden.

B. Fischer[1]) giebt der Ueberzeugung Ausdruck, dass der *Säuregrad einer Butter* nicht im proportionalen Verhältniss zu der Rancidität derselben stehe (s. S. 649), ein Satz, welcher zu einer Polemik zwischen ihm und Schweissinger geführt hat. — Den *Nachweis fremder Fette* betreffend, erklärt Fischer die Feststellung der Reichert-Meissl-Wollny'schen Zahl für nicht zuverlässig. Die Bestimmung der Köttstorffer Zahl, sowie der Hehner'schen Zahl hat vielmehr in einigen Fällen zu der Ueberzeugung geführt, dass es sich nicht um Verfälschungen, sondern um Butterfette von abnormer Zusammensetzung handle.

Um die *Anwesenheit von Cocosöl in der Butter* zu ermitteln, wendet John Muter[2]) ein combinirtes Verfahren mit dem Oleorefractometer und der Reichert'schen Methode an. Eine Butter, deren Titer 14,5 cc betrug und die im Refractometer —34 lieferte,

---

1) durch Pharm. Ztg. 1891, 702.
2) Analyst 1891, 16, 88; durch Chem. Centralbl. 1891, 62, Band II, 1012.

konnte mit 25 % Cocosöl versetzt werden, ohne nach dem Reichert'schen Verfahren den Zusatz zu erkennen, denn der Titer dieser Mischbutter betrug 12 cc, die Refraction war dagegen —39; wodurch Cocosöl erkannt werden kann. Dieselbe Butter mit 25 % Cocosöl und 25 % Margarine versetzt besass die normale Refraction —33, aber den Titer 8,8. Bei reiner Butter sinkt die Refraction gleichzeitig mit der Reichert'schen Zahl, wie aus nachstehenden Zahlenreihen hervorgeht:

Refraction:	—36	—35	—34	—33	—32	—30	—29
Reichert'sche Zahl:	16,0	15,25	14,50	13,75	13,00	11,50	10,75.

Bacteriologische Studien über Butter veröffentlicht Fr. Lafar[1]). In 1 g frischer Butter fand Verfasser zwischen 10 und 20 Millionen Keime; Schimmelpilze konnten nie nachgewiesen werden. Einwirkungen von 14tägiger Kälte (im Mittel —9°) setzte den Bacteriengehalt nur um etwa $^1/_3$ herab; auch gelang es durch Zusatz von Kochsalz die Bacterienzahl zu vermindern, aber nicht das Fett steril zu machen. Dieselben Beobachtungen wurden auch bei Kunstbutter gemacht. An Bacterien waren stets zugegen: α) ein festwachsendes, schleimförmiges Bacterium *(B. Butyri colloideum)*; β) ein fluorescirender verflüssigender Bacillus *(B. Butyri fluorescens)*. Häufig wurden nachgewiesen: α) *Sprosspilze* (nicht näher studirt); β) *Bacillus acidi lactici Hueppe*. Einige Male fand sich auch *Bacterium aïrogenes lactis Escherich*.

Bezüglich des *Verhaltens von Typhusbacillen, Cholerabacterien und Tuberkelbacillen in der Butter* gelangte H. Laser[2]) zu folgenden bemerkenswerthen Ergebnissen:

1) Die Keime des Typhus, der Cholera und der Tuberkulose vermögen sich in der Butter so lange Zeit (etwa 1 Woche) lebensfähig zu erhalten, dass eine Uebertragung dieser Infectionskrankheiten durch die Butter als Zwischenträgerin wohl erfolgen kann.

2) Der durch das Plattenculturverfahren leicht zu führende Nachweis von *Oidium lactis* ist als ein sicheres differential-diagnostisches Mittel zu betrachten, wenn es gilt die Anwesenheit von Butter, selbst in geringer Menge, zu erkennen.

Fettsäuren der Butter. Aus den sehr sorgfältigen Untersuchungen von E. Koefoed[3]) ergiebt sich, dass in der Butter ausser Oelsäure und wahrscheinlich einigen anderen wasserstoffärmeren Säuren sowohl Buttersäure und Kapron-, Kapryl- und Kaprinsäure, als Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitin- und Stearinsäure zugegen sind. — Arachinsäure wurde nicht gefunden. Stearinsäure wurde nur in verhältnissmässig geringer Menge gefunden, dagegen enthielt die untersuchte Butter viel Myristin- und Palmitinsäure. Koefoed hat sämmtliche genannten Säuren isolirt und identificirt.

Australische Butter; von P. Vieth[4]). Die Consistenz, Farbe

1) Arch. f. Hygien. 1891, XIII, 1. 2) Ztschr. f. Hygiene 1891, 10, 513.
3) Chem. Ztg. 1891, 657. 4) Milchztg. 1891, XX, 1149; durch Vierteljahrsschrift d. Chem. d. Nahrungs- u. Genussmittel 1891, 6, 456.

und Salz der Butter waren gut, der Geschmack mild und rein; die Butter war von etwas glasigem Aussehen und schien stark bearbeitet. Es wurden folgende Zahlen gefunden:

Fett	84,14 %	
Wasser	12,22 „	
Caseïn etc.	1,00 „	
Asche	2,64 „	
darin Cl.	1,55 „	
entspr. Kochsalz	1,37 „	(soll wohl heissen 2,54 %)
Meissl's Zahl	30,5 cc	

Es fand sich auch Borsäure, nicht über 1/2 %.

Käse.

Ueber *Verfälschungen von Stracchino- und Gorgonzolakäse* berichtet G. Billitz[1]). Der Reifungsprocess dieser Käsesorten wird durch einen Pilz veranlasst, der auch die grünliche sogen. „ebonitura Marmorirung" hervorbringt. Eine in Pavia untersuchte Probe war vollständig frei von Pilzen, die grüne Marmorirung rührte von einem unorganischen Stoffe her, der vor dem Löthrohr unveränderlich war und bei Behandlung mit Salzsäure unter Entbindung von H_2S seine Farbe verlor. Verfasser hält den Farbstoff deshalb für Ultramarin.

Um *grün gefärbten Käse auf Kupfer zu prüfen,* taucht G. Mariani[2]) die Schnittfläche solcher Käse in verdünntes Ammoniak, die grüne Färbung verschwindet und man kann in dem Verdampfungsrückstand des Wassers Kupfer nachweisen. In Weichkäse hat Mariani nur sehr selten oder nur spurenweise Kupfer gefunden, weil solcher Käse aus frischer Vollmilch in Holz- oder Kupfergefässen bei mässiger Temperatur hergestellt ist.

Margarine-Käse[3]). In Dänemark ist nach neuerer gesetzlicher Bestimmung der aus Margarine hergestellte Käse, gleichwie die Kunstbutter, nur unter der ausdrücklichen Bezeichnung „Margarinekäse" zu verkaufen.

Ueber die *Zusammensetzung von Quark aus Schafmilch* macht G. Sartori[4]) Mittheilungen. Die Durchschnittsanalyse der Milch einer Schafheerde des Agro romano gab folgende Zahlen:

Zahl der gemolkenen Schafe	1887: 2700 St.	1890: 2500 St.
Spz. Gew. d. Milch . . .	1,0377	1,0380
Wasser	78,70 %	77,55 %
Fett	8,94 „	10,31 „
Albuminoide	6,34 „	6,25 „
Lactine	5,02 „	4,95 „
Asche	1,00 „	0,94 „

1) Rivista di Merciologia 1891, Heft IV; durch Milchztg. 1891, 101 (Vierteljahrsschrift d. Ch. d. Nahrgs.- u. Genussm. 1891, 6, 457).
2) Le Stazione Speriment. Agrar. Ital.; durch Molk.-Ztg. 1891, 27 (Vierteljahrsschrift d. Ch. d. Nahrgs.- u. Genussm. 1891, 6, 315.)
3) Dtsch. Molk.-Ztg. 1891, 22; durch Vierteljahrsschr. d. Chem. d. Nahrgs.- u. Genussm. 1891, 6, 178.
4) Le Stazione Speriment. Agrar. Ital. 1890; durch Vierteljahrsschr. d. Chem. d. Nahrgs.- u. Genussm. 1891, 6, 177.

Bei der Herstellung der Käse — des in Rom viel verlangten Ricotte — wurden kurz nach einander drei Proben genommen, die folgende Zusammensetzung zeigten:

	I %	II %	III %	Durchschn. in %. Frisch	Durchschnitt in % trocken (bei 100° C.).
Wasser . .	43,80	42,80	43,29	43,29	—
Fett . . .	36,46	31,64	31,90	33,32	58,76
Albuminoide	8,66	13,61	12,94	11,73	20,66
Lactine . .	9,77	11,16	10,36	10,43	18,37
Milchsäure .	0,59	0,33	0,39	0,43	0,76
Asche . . .	0,72	0,78	1,02	0,84	1,45

Nützliche und schädliche Bacterien bei der holländischen Käsebereitung, ihre Cultivirung und ihre Bekämpfung; von F. Graeff[1]).

Fette und Oele.

Die *Versammlung von Nahrungsmittelchemikern und Mikroskopikern in Wien* nahm auf Antrag von Wolfbauer die folgende Resolution[2]) an:

„Die Versammlung setzt ein Comité ein, welches einerseits festzustellen hat, welche speciellen Methoden bei der Untersuchung der einzelnen Fette und Oele einheitlich anzuwenden sind, anderseits eine grössere Anzahl von thatsächlich echten Fetten und Oelen der verschiedensten Provenienz nach diesen vereinbarten Methoden der Untersuchung unterzieht und auf Grund der so gewonnenen Resultate Normativ-Zahlen aufstellt."

Reactionen des Olivenöls von G. de Negri und G. Fabris[3]). Verfasser machen das genannte Thema zum Gegenstand einer ausführlichen Monographie. Als wichtigste Ergebnisse der umfangreichen Arbeit ist Folgendes hervorzuheben:

1) Die *Jodzahl* von Oel aus reifen Oliven liegt etwas höher wie die des Oeles aus weniger reifen Früchten. Die Darstellungsweise oder die Qualität des Oeles hat gleichfalls Einfluss auf die Jodzahl. Der Standort der Bäume beinflusst, bei gleicher Varietät, die Jodzahl nicht merkbar; sie schwankt aber nach der Varietät der Bäume und kann bis 88 steigen, ohne dass man berechtigt wäre, ein solches Oel als verfälscht zu betrachten. Altes Oel, namentlich wenn es in schlecht geschlossenen Gefässen aufbewahrt wird und es etwas ranzig geworden ist, zeigt eine niedrigere Jodzahl wie frisches nicht ranziges Oel.

2) Das *specifische Gewicht* der untersuchten Oele liegt zwischen 0,916—0,918 bei 15° C., für die Werthbestimmung eines Olivenöls haben diese Zahlen nur sehr bedingten Werth, da die meisten Oele nur sehr geringe Unterschiede hierin zeigen.

3) Der *Schmelzpunct der freien Fettsäuren* aus Olivenöl lag zwischen 24 und 27° C., der *Erstarrungspunct* zwischen 17 und

1) Molk.-Ztg. 1891, 15 u. folg. Nro. 2) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. u. Hygiene 1891, 337. 3) Chem. Centralbl. 1891, 62, Bd. II, 87.

22° C. für Olivenöl, das durch Auspressen gewonnen ist; Olivenöle, die durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff oder Aether gewonnen sind, liefern Fettsäuren, deren Schmelzpunct zwischen 25—29° C. und deren Erstarrungspunct bei 22° C. liegt.

4) Die *Verseifungszahl* schwankt bei den geprüften Oelen zwischen 185 und 196 und lag meistens bei 190.

5) Die *Erwärmung der Oele beim Mischen mit concentrirter Schwefelsäure* ist für verschiedene Olivenöle nahezu constant und beträgt etwa 35° C., wenige Oele zeigen die Zahl 32° C., andere, ebenfalls wenige, 37° C. Bei trocknenden Oelen ist die Wärmeentwickelung wesentlich stärker.

6) Im Allgemeinen nimmt Olivenöl mit verschiedenen Agentien behandelt keine besondere *Färbung* an, sondern behält die natürliche Farbe oder bleicht etwas; doch geben die (namentlich aus unreifen Oliven) durch Schwefelkohlenstoff oder Aether ausgezogenen Oele Reactionen fast wie Sesamöl, auch Olivenöle, die nicht hinreichend gereinigt sind, verhalten sich ähnlich. Die durch Ausziehen mittels CS_2 dargestellten Oele kann man leicht am Geruche erkennen, doch lassen sie sich hiervon befreien, ohne dass eine Veränderung im chemischen und physikalischen Charakter des Oeles hervorgebracht würde.

Zum *Nachweis von Baumwollensamenöl in Olivenöl* benutzt Deiss[1]) das von Labiche angegebene Verfahren in folgender Weise: 10 cc des Oels werden mit 10 cc Aether geschüttelt, mit 5 cc Bleiessig versetzt und nochmals mit 5 cc Ammoniak durchschüttelt. Bei Gegenwart von Baumwollsamenöl entsteht durch Einwirkung des gebildeten Bleioxyds eine orangerothe Färbung, welche sich nach kurzer Zeit in der oberen Schicht des Gemenges zeigt.

Nach E. Dieterich[2]) wird bei dieser Probe das Olivenöl selbst gefärbt, und ist dieselbe daher ohne Werth für den Nachweis der erwähnten Verunreinigung des Olivenöls.

Zum *Nachweis von Erdnussöl in Olivenöl* fand Holde[3]) das von Renard angegebene Verfahren am geeignetsten: 10 g Oel werden verseift, die Fettsäuren mit Salzsäure abgeschieden, in 90%igem Weingeist gelöst und mit Bleizucker gefällt. Der Niederschlag wird zur Entfernung des ölsauren Blei's mit Aether ausgezogen und der Rückstand aus palmitinsaurem und arachinsaurem Blei mit Salzsäure zerlegt. Die erhaltenen Fettsäuren werden in 50 cc Alkohol von 90% in der Wärme gelöst, die nach dem Erkalten sich abscheidende *Arachinsäure* abfiltrirt, erst mit 90%igem, dann mit 70%igem Weingeist gewaschen, dann wieder in heissem Alkohol gelöst, und die Lösung in einer gewogenen Schale verdunstet. Das Gewicht des Rückstandes giebt unter Berücksichtigung der in dem Waschalkohol gelösten Säure die gesammte in dem Oel enthaltene Arachinsäure, welche bei

1) Seifen-, Oel- und Fettindustrie 1891, 556. 2) Helfenb. Annal. 1890, 79. 3) Mitth. der Kgl. techn. Versuchsanst. 1891, 105.

70—71° schmelzen muss. Bei Gegenwart von nur geringen Mengen Erdnussöl im Olivenöl müssen mindestens 40 g des fraglichen Oels verarbeitet werden.

Eine Methode, vermittelst der man Mengen unter 20 % *Sesamöl* im *Olivenöl* nachweisen kann, ist die Behandlung des Oeles mit salzsaurer Pyrogallollösung. Man schüttelt die Lösung des Pyrogallols in Salzsäure mit der halben Menge Oel in einem Reagensrohre kräftig durcheinander, stellt bei Seite, hebt mit Hülfe einer Pipette die oben schwimmende Flüssigkeit ab und kocht dann die salzsaure Lösung etwa 5 Minuten. Bei Gegenwart von Sesamöl tritt Purpurfärbung ein. Nach kurzer Zeit entsteht auch ein geringer purpurfarbener Bodensatz. J. F. Tocher[1]) erhielt bei Befolgung obiger Vorschrift die nachstehenden Resultate.

Reines Olivenöl: schwach gelblich.
Sesamöl: tief purpurn.
Olivenöl + 20 % Sesamöl: purpurn.
„ „ 10 % „ : purpurn.
„ „ 5 % „ : schwach purpurn.
„ „ 1 % „ : sehr schwach purpurn.

Nach Untersuchungen von O. Bach[2]) haben entsäuerte Olivenöle in der Regel niedrigere Jodzahlen als die säurehaltigen Oele. Ein abschliessendes Urtheil behält B. sich noch vor.

R. Brullé[3]) kocht zur *Prüfung von Olivenöl* 10 cc des fraglichen Oeles mit 5 cc Silberlösung (23 g $AgNO^3$ in 75 g Alkohol) eine halbe Stunde lang im Wasserbade. Reines Olivenöl bleibt unter Annahme einer schön grünen Farbe durchsichtig, während Erdnussöl braunröthlich, Colzaöl erst schwarz, dann schmutziggrün, Sesamöl rothbraun, Leinöl dunkelroth, Baumwollensamenöl schwarz, Mohnöl schwarzgrün wird.

Ueber eine neue Reaktion zur Erkennung von fetten Oelen im Schweineschmalz berichtet P. Welmanns[4]). Verfasser verwendet die Phosphormolybdänsäure oder ihr Natriumsalz zur Erkennung von Pflanzenölen im Schmalz; während das Reagens mit allen Pflanzenfetten, vielleicht bedingt durch einen sehr geringen Gehalt an Alkaloïden, charakteristische Färbungen gibt, ist es ohne Einwirkung auf thierische Fette, mit Ausnahme des Leberthrans. Die Ausführung des Versuches wird so ausgeführt, dass 1 g oder 25 Tropfen des Oeles in 5 cc Chloroform gelöst und 2 cc Phosphormolybdänsäure oder das Natriumsalz und ev. einige Tropfen Salpetersäure zugefügt werden. In der nebenstehenden ersten Tabelle sind die Resultate der Versuche zusammengestellt.

Zur Untersuchung von Schweinefett machen Mecke und Wimmer[5]) Mittheilungen. Verfasser führten im Jahre 1890

1) The Pharm. Journ. and Transact. 1891, 638.
2) Pharm. Centralh. 1891, 363.
3) Compt. rend. durch Apoth.-Ztg. 1891, 56.
4) Pharmaceut. Ztg. 1891, 36, 798.
5) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891. 518.

vielfach Analysen von amerikanischem Schweinefett aus, deren Ergebnisse in untenstehender zweiten Tabelle geordnet sind:

	Färbung		
	direkt	nach 8 Tagen	Mit NH_3 übersättigt
Baumwollsamenöl	tiefgrün	—	dunkelblau
Olivenöl	hellgrün	—	blau
Leberthran	blaugrün	—	tiefblau
Dampfthran	blaugrün	—	"
Rüböl	dunkelgrün	—	blau
" entsäuert	0	Spur grünlich	bläulich
Leinöl, holländisch	dunkelgrün	—	blau
" gebleicht	0	hellgrün	deutlich blau
Mandelöl, echtes	dunkelgrün	—	blau
" (Pfirsichkern) . . .	"	—	"
Arachisöl	"	—	"
Mohnöl	hellgrün	—	bläulich
Ol. olivar. commune	"	—	"
Sesamöl	"	—	blau
Cocosöl	0	Spur	bläulich
Paraffin	0	0	farblos
Schweinefett	0	0	"

Marke	Wasser	Asche	In Aether unlösliche Stoffe	Erstarrungsp. der freien Fettsäuren	Jodzahl	Verhalten gegen $AgNO_3$
Morrell	0,051	0,0018	0,0004	—	63,5	bleibt weiss
Shield	0,024	0,0024	0,0052	38,5°	57,5	" "
P. P.	0,029	0,0014	ger. Spuren	36,7°	59,2	" "
G.	0,65	0,012	Spuren	36,8°	60,2	" "

Verfasser haben ferner die von Weimans angegebene und von Engler und Rupp empfohlene Reaktion (Lösungen von Fett in Chloroform mit einer Lösung von phosphormolybdänsaurem Natrium in Salpetersäure schütteln) auf ihre Brauchbarkeit auch im Vergleich zu der Bechi-Hehner'schen Silbernitratprobe geprüft und haben folgende Resultate erhalten. (S. umstehende Tabelle.)

Die dort angegebenen 5 Marken Schweinefett wurden als reines Schmalz gehandelt, hielten aber die Molybdän-Reaction nicht aus.

Ueber die *Verfälschung des Schweineschmalzes mit Baumwollensamenöl* berichtete ausführlich E. Dieterich [1]). Die Reactionen nach Bechi, nach Labiche und nach Hirschsohn werden als unzuverlässig bezeichnet, weil sie nicht eintreten, wenn das Baumwollensamenöl vorher überhitzt worden war. Es wird hieraus mit Recht der Schluss gezogen, dass bei allen drei Reactionen der nämliche Bestandtheil des Baumwollensamenöls thätig

1) Helfenb. Annalen 1890, 2.

	Bechi-Hehner	Molybdänlösung
Schweinefett im Laborator. aus Fliesen bereitet	weiss	gelb
Schweinefettprobe von Schlächtern	weiss	gelblichgrün
Baumwollsamenöl	dunkelbraun	sofort grün
Erhitztes Baumwollsamenöl	unverändert	grün
Schweinefett mit 5 % Baumwollsamenöl nicht erhitzt	gelbbraun	grün
Schweinefett mit 5 % Baumwollsamenöl erhitzt	weiss	gelblich-grün
Schweinefett mit 10 % Baumwollsamenöl erhitzt	weiss	grünlich blaugrüner Ring
Schweinefett mit 40 % Baumwollsamenöl erhitzt	weiss	bald grün.

ist und dieser durch Ueberhitzen zerstört wird. Unbrauchbar sind nach Dieterich auch die Penkin'sche Reaction, sowie diejenige von Taylor. Dagegen ergab ihm die Methode von Muter und de Koningk brauchbare Resultate.

Material für eine Bekanntmachung, betr. die Prüfung des im Handel befindlichen amerikanischen Schweinefettes hat die Lebensmittelprüfungsstation in Karlsruhe auf Veranlassung der Grossh. badischen Regierung gesammelt. Die dazu erforderlichen Arbeiten recht umfangreicher Art, bei welcher die wichtigsten Methoden zur Prüfung des Schweinefettes kritisch geprüft wurden, haben C. Engler und G. Rupp [1]) geliefert.

Ein verbessertes Verfahren zur Verseifung von Talg, behufs Bestimmung des Erstarrungspunctes seiner Fettsäuren giebt H. N. Warren [2]) an. Verfasser bewirkt die Verseifung mit einem Gemische von Kali- und Natronlauge. Etwa 20 g Fett werden in ein Kupfergefäss gebracht, das ein siedendes Gemisch gleicher Theile Natron- und Kalilauge im Ueberschuss enthält, nach ungefähr 10 Min. ist die Verseifung beendet; durch verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss werden die Fettsäuren abgeschieden, wobei man so lange erhitzen muss, bis diese gleichmässig auf der Oberfläche schwimmen; die Säuren werden alsdann im Scheidetrichter durch Waschen mit heissem Wasser von Verunreinigungen befreit. Um die Fettsäuren trocken zu erhalten, bringt man sie schliesslich in eine Flasche, die in eine zum Sieden erhitzte Salzlösung taucht, und leitet während des Kochens einen langsamen Luftstrom in die Flasche.

1) Zeitschr. Anal. Chemie 1891.
2) Compt. rend. 1891. 112. 813 durch Chem. Ztg. Rep. 1891, 15, 146.

E. Dieterich[1]) fand den Schmelzpunct zwischen 45 und 49°, die Säurezahl 0,5—1,7, die Jodzahl 34,4—39,3.

Zur *Vergleichung der Erstarrungspuncte verschiedener Talgsorten* benutzt Finkener[2]) einen besonders construierten Apparat.

Fleisch. Fleischconserven.

Auf der *Versammlung von Nahrungsmittelchemikern und Mikroskopikern* in Wien[3]) wurden auf Antrag von Csokor die folgenden Resolutionen angenommen:

1. Die verschiedenen Verordnungen der einzelnen Länder und Städte, wie sie gegenwärtig mit Rücksicht auf die *Vieh- und Fleischbeschau* bestehen, sollen nach eingehender Ueberprüfung und Ergänzung zu einem einheitlichen Gesetze zusammengefasst werden.
2. Die mikroskopische Fleischbeschau soll in dem neu zu schaffenden Gesetze mehr Berücksichtigung finden.

Dieselbe Versammlung nahm auf Antrag von Löbisch die folgenden Thesen zur Ueberweisung an die Commission zur Berathung des Codex alimentarius über *Fleischconserven* an[4]):

1. Bei Beurtheilung der Fleischconserven in Bezug auf ihre Brauchbarkeit müssen die zum raschen Consum bestimmten Formen wie Corned beef, Büchsengulyas, Rindszunge, und welche zum Theil dem Luxusconsum dienen, unterschieden werden von denjenigen Formen, welche zum Zwecke der Volksernährung dienen sollen.

2. Nur durch Ausnützungsversuche am lebenden Menschen kann der Werth einer zur Volksernährung empfohlenen Conserve beurtheilt werden, da der Mensch für die Speise, die er geniesst, eine gewisse ihm zusagende Form und Beschaffenheit beansprucht. Auch wird der Nährwerth der Conserve durch etwaige Zuthaten antiseptischer Conservierungsmittel gewiss erheblich beeinflusst. Wohl wissen wir, dass Kochsalz, Borax, Salicylsäure in den Organismus eingeführt, die Zersetzung von Eiweiss steigern, jedoch Ausnützungsversuche, die mit diesen Conserven imprägnirt sind, fehlen bis nun gänzlich.

3. Die Möglichkeit von chronischen Blei- bez. Zinn- und Kupfervergiftungen nach wochenlangem Gebrauch von Fleischconserven, besonders solchen, welche in einer Brühe liegen, ist vorhanden.

4. Die Verpackung von Fleischconserven soll, um den Folgen der leicht eintretenden Fäulniss vorzubeugen, dahinzielen, dass sie auch in solchen Gewichtsmengen erfolgt, die von einem Menschen auf einmal verzehrt werden.

5. Bezüglich der Analyse der Fleischconserven wäre eine einheitliche Methode der Bestimmung des Eiweissgehaltes festzustellen. Nicht aller Stickstoff, multipliciert mit 6,25 ist Eiweiss, namentlich sind die N-haltigen Extractivstoffe abzurechnen.

Ueber die *Bacterien des rohen Genussfleisches* berichtet C. Kraus[5]) auf Grund der Untersuchungen von rohem Rind-, Kalb- und Schweinefleisch mindestens 24 Stunden, nachdem die Thiere geschlachtet waren. Je älter das Fleisch war, desto

---

1) Helfenb. Annal. 1890, 81. 2) Zeitschr. f. anal. Chemie 1891, 380.
3) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. und Hygiene 1891, 269.
4) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. u. Hyg. 1891, 314.
5) Durch Pharm. Centralh. 1891, 115.

grösser war die Anzahl und der Artenreichthum der Bacterien. Am constantesten waren folgende Bacterienarten im rohen Fleische nachweisbar: 1. eine festwachsende Bacterienart, deren Plattenculturen dem Bac. coli commune ähnlich sind; 2. eine ähnliche Art in geringerer Anzahl; 3. eine Art, deren oberflächliche Colonien eine hirnwindungsähnliche Furchung zeigen; 4. Subtilisart, deren Kartoffelculturen einen gelblichröthlichen, feinkörnigen Belag zeigen; 5. ein Bacterium, dessen Kartoffelculturen einen rahmähnlichen, braungelben Belag aufweisen. — Verf. gelangt zu folgenden Schlusssätzen: 1. Die einzelnen Fleischgattungen enthalten keine speciellen Bacterienarten; 2. Die im rohen Genussfleisch vorkommenden Bacterien können sehr zahlreich sein; 3. Die Zahl der Arten wechselt nach den Jahreszeiten; 4. In den Fällen, in denen die Injection des aus faulendem Fleische stammenden Saftes Mäuse tödtete, wurden in den untersuchten Mäuse-Organen gleiche Bacillen gefunden. 5. Es scheint sich hier um einen, dem Gärtner'schen Bacillus enteridis identischen Bacillus zu handeln, welcher im frischen Fleische nicht pathogen ist, jedoch bei Anwesenheit von Saprophyten pathogen wird.

Zum *Nachweis von Finnen in Wurst oder Hackfleisch* empfahl Lewy [1]), eine Probe der betr. Masse mit dem 6- bis 8fachen Volumen künstlichen Magensaftes bei 40° einige Stunden lang zu digeriren. Während das Fleisch verdaut wird und das Fett sich an der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt, senken sich die Blasenkörper der Finnen unversehrt zu Boden und sind hier als reiskorngrosse, weisse Körper zu finden.

Den Nachweis des Pferdefleisches in Nahrungsmitteln gründet W. Niebel auf den Gehalt des Pferdefleisches an Glycogen, der so gross ist, dass im Verhältniss zu anderen Fleischarten ohne Rücksicht auf das Alter des Fleisches die kleinsten im Pferdefleische gefundenen Werthe die höchsten bei den anderen Fleischarten übertreffen. Zur Darstellung und Bestimmung des Glycogens benutzt Verfasser die von E. Brücke [2]) angegebene und von R. Külz [3]) modificirte Methode. Hiernach wird das zu untersuchende Fleisch mit 3—4 % Aetzkali und dem vierfachen Vol. Wasser 6—8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis es vollständig zerkocht ist. Aus der zur Hälfte eingedampften und erkalteten Flüssigkeit werden die N-haltigen Substanzen durch abwechselnden Zusatz von Salzsäure und Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung gefällt. Der Niederschlag wird darauf gesammelt, das Filtrat nochmals in vorhin beschriebener Weise auf N-haltige Substanzen geprüft; der Rückstand wird in einer Reibschaale unter Zusatz von Salzsäure, Quecksilber-Jodkaliumlösung und Wasser verrieben und wieder filtrirt; letztere Operation wird so oft wiederholt, bis das Filtrat auf Zusatz von Alkohol keine

1) Durch Apoth.-Ztg. 1891, 118.
2) Sitzungsber. d. Wien. Akadem. d. Wissensch. Bd. 63. 1874.
3) Zschr. f. Biologie Nro. 22. S. 161—194.

Trübung mehr erkennen lässt. Zur Abscheidung des Glycogens wird das Filtrat unter Umrühren mit dem $2^1/_2$fachen Vol. Weingeist (90 %) versetzt und nach dem Absetzen des Glycogens filtrirt. Es wird darauf mit 60 %, dann mit 90 %, schliesslich mit absolutem Alkohol, mit Aether und wieder mit absolutem Alkohol gewaschen, bei 110° C. getrocknet und gewogen. Das so gewonnene Product ist N- und meistens auch aschefrei, doch ist es stets nothwendig, auf den Gehalt an N und Asche zu untersuchen. Bei der Analyse ist der so gefundene Glycogengehalt in Traubenzucker umzurechnen, es entsprechen 162 Th. Glycogen 180 Th. Traubenzucker.

Bei der Beurtheilung von Fleischwaaren ist ausser dem Glycogengehalt auch der *Traubenzuckergehalt* zu bestimmen. Zur Bestimmung des Traubenzuckers werden 100 g fein zerhacktes mageres Fleisch mit der 5fachen Menge destillirten Wassen 2 Minuten gekocht und colirt; der Pressrückstand wird in einer Reibschaale gut verrieben und gepresst und diese Operation noch zweimal wiederholt. Die Colatur wird dann auf dem Wasserbade auf weniger als 100 cc eingedampft und filtrirt. Das Filtrat wird auf 150 cc gebracht und kann, nachdem es mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht ist, zu Titriren benutzt werden. Die Titration wird in der Weise ausgeführt, dass 1 cc (bei schwachem Zuckergehalt weniger) Fehling'scher Lösung in einer Porzellanschaale mit der 4fachen Menge Wasser zum Sieden erhitzt und während des Siedens mit der zuckerhaltigen Flüssigkeit versetzt wird. Zur Erkennung der Endreaction giebt man die Flüssigkeit in ein Reagensglas und betrachtet von oben oder von der Seite, ob die blaue Farbe des Kupferoxyds vollständig verschwunden ist. Der Nachweis von Pferdefleisch kann nur dann als erbracht angesehen werden, wenn der ermittelte Werth der Kohlehydrate auf Traubenzucker berechnet etwa 1 % der entfetteten Trockensubstanz beträgt.

Zur Bestimmung des *Fett- und Wassergehaltes* werden 2 g der zu untersuchenden Waare 2 St. hindurch bei 110° getrocknet, der Gewichtsverlust ist gleich Wasser. Den Fettgehalt erfährt man, wenn man 2 g Substanz mit 10 cc Alkohol und 10 cc Aether $^1/_2$ St. stehen lässt, filtrirt und mit Aether nachwäscht. Alsdann wird der Filterrückstand einige Zeit auf 100° C. erwärmt, nochmals sorgfältig mit Aether gewaschen und darauf bei 110° getrocknet. Die Gewichtsdifferenz ist = Fett + Wasser. Das meiste Interesse für die Untersuchung nehmen naturgemäss die Wurstwaaren ein, weil diese am meisten einer Verfälschung mit Pferdefleisch ausgesetzt sind. Verfasser theilt sie ein in Dauerwürste und Brühwürste und unterscheidet weiterhin 1) Würste ohne Mehlzusatz (Dauerwürste); 2) Würste mit Mehlzusatz (Brühwürste); 3) Leberwürste. Diese Eintheilung ist deshalb nothwendig, weil bei den Brühwürsten bei der Aufbewahrung leicht ein Theil des Stärkemehls in Traubenzucker übergehen kann und weil bei den Leberwürsten der hohe Glycogengehalt der Leber den

Traubenzuckergehalt wesentlich erhöhen kann, da das Glycogen leicht in Traubenzucker übergeht.

Wie aus den zahlreichen Versuchen des Verfassers hervorgeht, ist es wohl möglich mit Hilfe der oben besprochenen Methoden Pferdefleisch in der Wurst nachzuweisen. Der Verfasser weist ferner mit Recht darauf hin, dass die heutige Stärkemehlbestimmung in der Wurst durch Invertirung der Stärke mit verdünnter Säure und Ermittelung des Traubenzuckergehaltes eine mangelhafte ist, da hierbei auch das Glycogen in Traubenzucker übergeführt wird und auch noch andere stark reducirende Substanzen (Kreatinin) gebildet werden.

Amerikanischen und holländischen Speck hat Lutz [1]) einer vergleichenden Analyse unterworfen und erhebliche Unterschiede gefunden, wie aus den beigefügten Analysendaten hervorgeht, während Kaiser einen Unterschied zwischen beiden Speckarten nicht finden konnte.

	Amerikanischer Speck	Holländischer Speck
Wasser	9,0	12,0
Stickstoffsubstanz	9,0	14,5
Fett	71,5	63,5
Asche	10,5	10,0

Hinsichtlich des *Verlustes, welchen das Rindfleisch an Nährwerth durch das Pökeln erleidet, sowie der Veränderungen salpeterhaltiger Pökellaken* stellte E. Polenske [2]) fest, dass dem Fleische bei dreiwöchentlicher Aufbewahrung 7,77 % stickstoffhaltige Substanzen und 34,72 % P_2O_5 entzogen waren, bei dreimonatlicher Aufbewahrung 10,08 N und 54,46 % P_2O_5 und bei sechsmonatlicher 13,78 N und 54,60 P_2O_5. Diese Befunde bestätigen die längst bekannte Thatsache der Minderwerthigkeit des Pökelfleisches. Ausser der Beladung mit Pökelsalz werden die den Nährwerth des Fleisches bedingenden Substanzen in so ungleichem Verhältnisse ausgelaugt, dass der Charakter des Fleisches als Nahrungsmittel wesentlich verändert wird. In der Lake findet eine Reduction der Salpetersäure zu Salpetrigsäure und Ammoniak statt.

Gegen die Verwendung des sog. „Meat-preserve“ als Fleischconservirungsmittel sprach sich Forster [3]) aus, welcher über einen Vergiftungsfall berichtete. Meat-preserve ist bekanntlich eine Lösung von zweifach schwefligsaurem Kalk in schwefliger Säure.

Nach Mittheilungen von K. Emmerich auf der 10. Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie über die *bacteriologisch-chemische Untersuchung von Wurst* betrug der Wassergehalt in wenig haltbaren Würsten 40—60 %, bei haltbaren 14 bis 20 und 25 %, der Fettgehalt im

1) Arch. animal. Nahrungsm. 1891, 6, 87.
2) d. Chem. Centralbl. 1891, 585. 3) d. Pharm. Centralh. 1891, 363.

Minimum 18 % bei Münchener Bratwürsten, im Maximum 30—52 % bei Salami. Die bacteriologische Untersuchung constatirte in sämmtlichen Sorten den *Bacillus mesentericus* Flügge. Es wurde constatirt, dass dieser, sowie andere Bacillen und Mikrokokken nicht aus dem Fleische, sondern aus dem Darme stammten. Man kann deshalb durch entsprechende Behandlung der Därme die Verderbniss der Wurst hindern. Ein Zusatz von 5 % Kochsalz hemmt die Entwickelung von Mikroorganismen, ein Zusatz von 8 % verhindert dieselbe aber nicht; das Austrocknen ist die Hauptursache der Haltbarkeit. Conservirende Zusätze sind überflüssig, da sie in den gewöhnlich angewendeten Mengen keine Wirkung haben [1]).

Zum Nachweis von Cochenillepräparaten in gefärbten Würsten werden nach A. Klinger und A. Bujard [2]) 20 bis 40 g fein geschnittener Wurst mit einer Mischung von gleichen Theilen Glycerin und Wasser ausgekocht, wobei man, wenn ein Cochenillefarbstoff vorhanden ist, schon nach kurzer Zeit eine deutlich roth gefärbte Lösung erhält. Diese kann nun direct spectroskopisch untersucht werden, wobei die für Carminpräparate characteristischen Absorptionsbänder deutlich zu erkennen sind, oder es kann aus der Lösung in bekannter Weise der Carminlack gefällt werden, welcher dann auf einem Filter gesammelt, in wenig Weinsäure gelöst und dann zur Anstellung der üblichen Reaction verwendet wird.

Ueber organische Basen in Fleischbrühe hat G. St. Johnson [3]) eine Arbeit geliefert, zu der er durch die Frage veranlasst wurde: Sind die seither aus dem Fleische erhaltenen Substanzen a priori in diesem enthalten, oder sind sie das Product der Thätigkeit chemischer oder physikalischer Stoffe, die bei der Extraction Anwendung fanden, oder sind sie durch die Thätigkeit von Bacterien erzeugt? Aus seinen Arbeiten zieht Verfasser den Schluss, dass wohl das Kreatinin im Fleisch enthalten ist, Kreatin jedoch durch bacterielle Thätigkeit entsteht.

Ueber eine *Analyse von Liebig's Fleischextract*, welches 10 Jahre in Blechdosen aufbewahrt war, berichtet Belland [4]).

Mosquera's Fleischmehl (*Fleischpepton*), mit Hülfe des aus Ananasfrüchten hergestellten Verdauungsfermentes bereitet, stellt ein bräunliches feines Pulver vor, welchem kein widerlicher oder unangenehmer Geruch oder Geschmack anhaftet. Ein Theelöffel voll (= 8 g) des Fleischmehles soll 48 g Rindfleisch entsprechen und als hinreichende Fleischportion für einen Erwachsenen gelten. Am besten soll das Fleischmehl als Zusatz zu Suppe und Cacao zu nehmen sein [5]).

Oxin, ein neues Fleischpräparat, wird nach Rousseau [6]) in

---

1) Bericht über die 10. Versammlung der freien Vereinigung 1891. (W. Kreidel's Verlag 1892). 2) Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, 515. 3) The Chemical News 1891, 265. 4) Revue intern. falsif. 1891, 5, 139. 5) durch Pharm. Centralh. 1891, 682. 6) Ebd. 397.

der Weise bereitet, dass von Fett, Sehnen, Knochen befreites Muskelfleisch zu einem feinen Brei gestampft, dann mit Zucker gemischt, die Mischung in einen Rührapparat gebracht und bei einer Temperatur von 40° gehalten wird, wobei eine völlige Extraction des Fleisches durch den Zucker bewirkt wird. Durch Erwärmen lässt sich dann jede gewünschte Concentration des Präparates erzielen. So existiren im Handel auch comprimirte Tabletten dieses Oxin genannten Fleischpräparates, dessen Verdaulichkeit der des rohen Fleisches gleichkommen soll.

Peptone Cornélis. Das Präparat wird Peptone pepsinotartarique pure bezeichnet und aus Fleisch unter Einfluss von Pepsin und Weinsäure hergestellt. Es ist nach J. Martenson[1]) ein gelblichweisses, etwas stäubendes, geruchloses Pulver, das sich in Wasser und schwachem Weingeist leicht und klar löst. Die wässerige Lösung besitzt saure Reaction, einen salzigen, aber nicht den unangenehmen Geschmack mancher anderen Peptone. Verfasser fand: Wasser = 3,0 %, Asche = 6,2 %, Fett = 0,19 %, organische N-haltige Substanz (Peptone) 90,61 %.

Bei *Untersuchung von Extractbouillon der Firma J. H. Nieuwenhuijs & Co.* erhielt Jac. Polak[2]) folgendes Ergebniss: Reaction sauer, Wassergehalt 80 %, Trockensubstanz 20, Eiweiss und Fett —, Organische Stoffe 17, in 80 volumprocentigem Alkohol Lösliches 7, in demselben Unlösliches 13, Aschegehalt 3 %, Kaligehalt der Asche 22,2 %. Die stark alkalische Asche enthielt ausserdem eine bedeutende Menge Phosphorsäure und Chlor, jedoch nur Spuren von Kalk und Magnesia. Das Präparat muss beim Gebrauch mit der doppelten oder dreifachen Menge heissen Wassers vermischt werden und wird in dichtgelötete blecherne Büchsen abgeliefert. Es hat einen angenehmen Geruch und Geschmack nach Fleischbrühe, eine sehr hellgraugelbe Farbe und die Consistenz von Kalbsfleischgallerte. Die Hälfte der festen Stoffe besteht aus Gelatine. Wenn man obenstehende Ziffern vergleicht mit denen der ermittelten Zusammensetzung von guten Sorten Handelsfleischextracten, so ergiebt sich, dass Extractbouillon ± 4 mal mehr Wasser, 4 mal weniger feste Stoffe, ± ein Drittel von den organischen Stoffen, ± 8 mal weniger in Alkohol lösliche Stoffe und ± 6 mal weniger Aschebestandtheile enthält als z. B. das Liebig'sche Fleischextract. — Ausserdem befinden sich in der Asche nur halb so viel Kalisalze, und ist sie reich an Chlorverbindungen, welche in guten Fleischextracten in geringer Menge gefunden werden.

Zum *Nachweis des Peptons* versetzt L. Devoto[3]) die eiweisshaltige Flüssigkeit mit einer Lösung von 80 g $(NH_4)_2SO_4$ in 100 cc Wasser, erhitzt 30—40 Min. auf kochendem Wasserbade und filtrirt von dem coagulirten Eiweissstoffe ab. Im Filtrat lässt sich dann das Pepton durch die Biuretreaction nachweisen.

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1891, 30, 245. 2) Apoth. Ztg. 1891, VI, 220. 3) Ztschr. physiol. Chem. 1891. 15. 465.

In *Denaeyer's Fleischpepton* hatte J. Martenson (Ph. Ztg. 1890, 479) statt der angeblich darin enthaltenen 20% Pepton kaum 5% gefunden neben reichlichen Mengen Borsäure. Entgegen anderweitigen Angaben von Denaeyer hält Martenson [1]) seine Mittheilungen aufrecht.

Auf diese Mittheilung erfolgte eine Erwiderung von C. Feyer, des Vertreters der Denayer's Peptonoids & Extract of meat Co. Limited [2]).

Emil Niederhäuser [3]) hat 8 Proben des *„Denaeyer'schen sterilisirten Fleischpeptons"*, entnommen aus verschiedenen Apotheken Deutschlands, Belgiens und der Schweiz, untersucht. Das Untersuchungsresultat fasst Verfasser wie folgt zusammen: 1. Das Denaeyer'sche sterilisirte Fleischpepton hat innerhalb selbst sehr weit gezogener Grenzen keine konstante Zusammensetzung. 2. Sein durchschnittlicher Gehalt an „Gesammteiweiss" erreicht die Hälfte von dem angeblichen Gehalte an trockenem Fleischpepton. 3. Es enthält kein wirkliches Pepton. 4. Das „Gesammteiweiss" besteht neben Albumosen höchstwahrscheinlich noch aus Gelatine. 5. Sämmtliche untersuchten Proben enthalten Borsäure.

In einer Entgegnung bestreitet A. Denaeyer [4]) die Richtigkeit der Analysen Niederhäuser's bezw. der bei den Analysen angewendeten Methoden und erklärt die Verschiedenheit der von Niederhäuser untersuchten Fleischpeptone theils aus der langen Lagerung der Präparate theils aus der Vervollkommnung der Fabrikationsmethode.

Emil Niederhäuser [5]) nahm sodann Stellung zu der Erwiderung Denaeyer's, worauf seitens des letzteren [5]) eine nochmalige Widerlegung der Ausführungen Niederhäuser's veröffentlicht wurde.

Mehl. Brot. Backwaaren.

Die *Versammlung von Nahrungsmittelchemikern und Mikroskopikern* [6]) überwies die folgenden Anträge von Löbisch dem Comité für den Codex alimentarius:

a) Der Klebergehalt des Mehles soll mittelst des Aleurometers bestimmt werden.

b) Die Feststellung von Grenzwerthen für den Wassergehalt der verschiedenen Gebäcksorten ist wünschenswerth.

c) Der zulässige Säuregehalt des Brotes soll normirt werden; desgleichen die Anträge von Nevinny bezüglich Kornrade enthaltenden Mehls:

1. Ein zum Vermahlen gebrachtes Getreide darf keine sogenannten Ausreuter, namentlich aber keine „Raden" enthalten.
2. Ein Kornradehaltiges Mehl ist absolut unzulässig.

---

1) Ph. Ztg. 1891, 36, 105. 2) ebenda 163.
3) Pharm. Centralh. 1891, 32, 321. 4) ebenda 454.
5) Pharm. Centralh. 1891, 594 u. 690.
6) Zeitschr. f. Nahrungsm. Unters. u. Hygiene 1891, 276.

3. Der Handel mit ganzem oder gemahlenem Ausreuter ist nicht zu gestatten.

Zur *Ermittelung der Backfähigkeit des Mehles* hat Kreusler[1]) ein Verfahren ausgearbeitet.

Märker[2]) empfiehlt diese nur durch Probebacken zu bestimmen.

Zum *Nachweis von Roggenmehl im Weizenmehl;* von Fr. Benecke[3]). Die äusseren Theile des Weizenkorns sind rein gelb, diejenigen des Roggenkorns aber schmutzig gelb oder grünlich gefärbt, weil die Glutenzellen der letzteren einen blauen Farbstoff enthalten. Behandelt man Roggenkleie mit Aether, so behält dieselbe länger als 6 Wochen die bemerkenswerthe blaue, auch beim Erwärmen beständige Färbung. Behandelt man Roggenkleie mit Nelkenöl, so bleibt dieselbe ebenfalls wochenlang blau gefärbt, um nach Ablauf von 2 Monaten die Farbe nach und nach zu verlieren. Der genannte blaue Farbstoff entwickelt sich während des Reifens der Roggenkörner und ist vollständig vor Ablauf der Reife gebildet, sodass diejenigen Zellen, welche bis dahin ungefärbt sind, auch ungefärbt bleiben in einem fortgeschrittenen Stadium der Reife. Genannter blauer Farbstoff findet sich bei allen Roggenarten ohne Ausnahme. Ausführung der Probe: Man zerkleinert das Korn soweit, dass alle Theilchen durch die Maschen eines Millimetersiebes gehen, und trennt in dem Sieb gut das Mehl von der Kleie. Letztere giebt man in einem Mörser, in welchem man dieselbe mehrere Male mit Aether behandelt, die Flaschen dekanthirt und den Aether schliesslich durch Nelkenöl ersetzt, in welchem man die mikroskopische Beobachtung vornimmt bei einer Vergrösserung von höchstens 200 und bei sehr starker Beleuchtung. Von 37 untersuchten Weizensorten gab nur Engrain ein wie bei Roggenkleie intensiv blau gefärbtes Gluten. Ausser dieser Weizensorte geben auch gewisse Gerstevarietäten und einige gefärbte Maisarten die Blaufärbung des Glutens nach diesem Verfahren. — Bei Prüfung von Weizenmehl auf Roggenmehl giebt man in einen Kolben von 500—600 cc 100 g des Mehles und füllt den Kolben bis zu $^2/_3$ mit Chloroform. Man verschliesst nun den Kolben und schüttelt kräftig um, damit das Mehl sich in der Flasche gleichmässig vertheile. Alsdann giebt man nochmals soviel Chloroform zu, dass nur wenige cc Luft vorhanden sind, verschliesst wieder und schüttelt kräftig durch. Die Fremdkörper setzen sich alsdann als chocoladebrauner Niederschlag ab, während sich darnach erst nach 24 Stunden ein weiterer Niederschlag bildet. Bei Weizen oder Roggen setzen sich die glutenhaltigen Zellen vornehmlich am Boden ab. Bei minderwerthigem Roggenmehl ist der Niederschlag dunkelolivengrün, während Weizen einen gelbbraunen Niederschlag liefert. (Nach Mittheilung des Referenten des

1) Zeitschr. f. anal. Chemie 1891, 509. 2) ebenda 509.
3) Chem. Centralbl. 1891, 602.

Chemischen Centralblattes leistet das Verfahren bei Untersuchung von Kleien sehr gute Dienste; bei Untersuchungen von Mehlen weniger, weil zumeist Verfälschungen von Roggenmehl mit Weizenmehl, auch mit Gerstenmehl, vorkommen, welche das Verfahren nicht entdecken lässt.)

J. Uffelmann[1]) fand bei den Untersuchungen von *verdorbenem Roggenbrote*, dass die verschiedenen gefärbten Partieen desselben von mannigfaltigen Pilzen inficiert waren. Die gelben Massen bestanden aus Anhäufungen von Aspergillus flavus, die graublauen aus solchen von Aspergillus glaucus, während die bräunlich oder röthlich-braunen, klebrigen, fadenziehenden Inseln der Krume neben zahllosen Bazillen eine feinkörnige Masse und nicht sehr viel Stärkekörner zeigten. Beim Anlegen von Wattenkulturen aus diesen Inseln der Krume wurden Kolonien von Kartoffelbazillen, bald von B. liodermes, bald von mesentericus vulgaris erhalten. Die Kolonien des ersteren bildeten auf Gelatine rundliche Scheiben von nicht ganz regelmässigem Umfange, verflüssigten rasch und zeigten dann ein grauweisses Häutchen auf der Oberfläche der trüben Flüssigkeit. Auf Kartoffeln wurde zuerst ein glatter, mattglänzender, gelblich-weisser Ueberzug erhalten, der sich schnell ausbreitete und später eine leichte Runzelung zeigte. Stichkulturen riefen rasche Verflüssigung der Gelatine hervor und zeigten kurze Stäbchen mit abgerundeten Enden und grosser Beweglichkeit. Die Kolonien von B. mesentericus vulgaris bildeten auf Gelatineplatten weisse Scheiben mit schwach bläulichem Schimmer und zeigten schnelle Verflüssigung der Gelatine. Das letztere war auch der Fall mit Stichkulturen nach Finkler-Prior; auf der flüssigen Masse schwamm eine grauweisse Haut. Der auf Kartoffelscheiben entstehende weisse Ueberzug, welcher sich schon vom zweiten Tage an faltet, zeigte dicke Stäbchen mit mässiger Eigenbewegung. Die obengenannten Verhäutungen entstanden auch nach Impfung frischen Weizen- oder Roggenbrotes mit Material aus den gefärbten Inseln des Untersuchungsobjectes, während auf säuerlichem Roggenschwarzbrot die Wirkung stets ausblieb. Vielleicht ist auch die (neutrale) Reaction des Brotes von Einfluss. Die Kartoffelbazillen sind jedenfalls von vornherein im Teige vorhanden gewesen, haben die Backhitze überstanden und dann erst jene Verfärbungen und die fadenziehende Klebrigkeit der Krume hervorgerufen.

Eichelbrot. Werden Eicheln gesammelt, durch Ausbreiten an der Luft sofort getrocknet, von den Schalen befreit und gemahlen, so giebt dieses Mehl mit $1^1/_2$ Th. Weizen- oder Roggenmehl, genügend Sauerteig und Salz regulär und sorgfältig verbacken, nach Mittheilung von P. Soltsien[2]) ein billiges, nahrhaftes und schmackhaftes Brot. Bei diesem Verfahren wird der Gerbstoff der Eicheln durch die Sauerteiggährung derartig günstig

1) Centralbl. f. Bakteriol. u. Parasitk., Bd. VIII, 481; Bot. Centralbl. 1891, Bd. XLVI, 296. 2) Pharm. Ztg. 1891, 652.

verändert, dass das Eichelmehl geniessbar wird. Erprobt sind folgende Verhältnisse: $1\frac{1}{2}$ kg Weizen- oder Roggenmehl, 1 kg Eichelmehl, 200 g Sauerteig, 100 g Salz. Das Brot muss etwas scharf gebacken werden.

Th. Waage[1]) bespricht in einem ausführlichen Aufsatze *„Getreidebrot und seine Ersatzmittel"*, die Ersatzmittel des Brotmehles, namentlich des sehr im Preise gestiegenen Roggenmehles, zur Brotbereitung und gelangt zu folgenden Schlüssen:

1. Die Verwendung entbitterter Rosskastanien, Eicheln und Lupinen zur Brotbereitung ist sehr wohl möglich und auch bereits seit langer Zeit bekannt.

2. Die Verwendung erscheint jedoch nur unter ganz aussergewöhnlichen Umständen, sicherlich aber nicht in gegenwärtiger Zeit empfehlenswerth.

3. Einen wirklichen Getreidebrotmangel in den hauptsächlich Roggen consumirenden Staaten kann ungleich zweckmässiger durch Einführung eines mit Roggenmehl (mindestens zur Hälfte) versetzten Maisbrotes begegnet werden.

Ménudica[2]) berichtet über Brot aus *Soja hispida*. Das Brot enthält doppelt soviel Albuminoide als Weizenbrot, aber nur $^1/_5$ an in Zucker überführbare Stärkemehl enthaltende Substanzen.

Die *Brotgährung* besteht nach den Ermittelungen von L. Bontroux[3]) hauptsächlich in einer normalen alkoholischen Gährung des im Mehl vorhandenen Zuckers, vielleicht unter Theilnahme des Dextrins an der Gährung, nachdem es durch Diastase verzuckert worden ist. Die Hefe wirkt in zweifacher Beziehung: sie erzeugt das Gas, welches das Aufgehen des Teiges veranlasst, und bewirkt gleichzeitig, dass die im Mehl und Wasser vorhandenen Bakterien nicht zur Entwickelung kommen, wodurch verhindert wird, dass der Teig säuert und Kleber zerstört wird.

A. Stutzer[4]) hat durch Versuche nachgewiesen, dass durch den Backprocess die *Verdaulichkeit der Eiweisssubstanzen* des Weizenmehles erheblich vermindert wird, wahrscheinlich in Folge der Zerstörung eines Fermentes, das bei Gegenwart von Salzsäure die Wirkung des Pepsins zu ersetzen vermag. Daraus erklärt sich die Schwerverdaulichkeit der Eiweissstoffe von getrocknetem Weizenbrot auch in Gegenwart von Salzsäure.

Ueber die *Nutzbarmachung von Lupinen, Rosskastanien und Eicheln als menschliche Nahrungsmittel;* von P. Soltsien[5]).

Zum *Nachweis von Theerfarbstoffen in Backwaaren* hat einen umfangreichen Beitrag G. Posetto[6]) geliefert.

---

1) Pharm. Centralh. 1891, 12, 685.
2) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. u. Hygiene 1891, 216.
3) Compt. rend. 1891, 113, 203 durch Chem. Ztg. 1891, 15, Repert. 229.
4) Landw. Versuchsstat. 1890, 38, 271.
5) Verh. d. Ges. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1891, II. 174.
6) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. u. Hygiene 1891, 103; Repertor. der Pharmacie 1892, 7.

Kindernährmittel.

Auf der Versammlung von Nahrungsmittelchemikern und Mikroskopikern in Wien wurden folgende Anträge von Genser v. Fichtenthal der Commission zur Ausarbeitung eines Codex alimentarius überwiesen[1]:

1. Behufs Freihaltung der Milch nicht blos von Bacterien, sondern auch von deren Zersetzungsproducten wäre es wünschenswerth, dass die Kindermilch in den Productionsanstalten selbst möglichst bald nach dem Melken sterilisirt und auch in für die verschiedenen Altersstufen passenden Verdünnungen in den Handel gebracht würde.

2. Es wären Schritte zu thun, dass alle irrationellen Anweisungen zur Aufzucht der Kinder mit Kindermehlen von Seite der Fabrikanten nicht mehr ausgegeben werden dürfen; dagegen soll auf jeder Büchse die genaue und vollständige Angabe der Zusammensetzung des Mehles ersichtlich gemacht werden.

3. Aufgabe der Marktpolizei soll es sein, ab und zu Proben von diversen Kindermehlen chemisch zu untersuchen um sich zu überzeugen, ob die Zusammensetzung wirklich eine gleichbleibende, den Angaben entsprechende ist.

Honig.

Ein ausführliches Referat von M. Mannsfeld über die *Untersuchungsmethoden des Honigs*[2]) wurde auf der Versammlung für Nahrungsmittelchemiker und Mikroskopiker der Communion zur Ausarbeitung eines Codex alimentarius überwiesen.

Derselbe Autor legte seine Erfahrungen über die *Untersuchung des Honigs* in einer Abhandlung nieder, die in der Zeitschrift des Oesterr. Apoth. Vereins 1891, 29, 339 abgedruckt ist.

W. Mader[3]) hält sich auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schlusse berechtigt, dass in allen Honigen ein rechts polarisirender Körper enthalten sei, welcher durch Gährung schneller oder langsamer gelöst werde und sich bei geringen Mengen leicht der Beobachtung entzieht. Seine Reindarstellung ist dem Verfasser nicht gelungen. Bei Honiguntersuchungen sind die folgenden Untersuchungen auszuführen: Bestimmung des Trockenrückstandes und der Asche, Herstellung einer Lösung von 15 g Honig in 100 cc Wasser, Polarisation dieser Lösung und Bestimmung des Zuckers in 1,2%iger Lösung nach Allihn. Traubenzucker und Stärkezucker werden stets stärkere Rechtsdrehung bewirken, und es wird in beiden Fällen eine Vergährung durch Hefe nothwendig sein, um über die Natur des rechtsdrehenden Körpers Aufschluss zu erhalten. Zur Unterscheidung des Gallisins von dem natürlich rechtsdrehenden Bestandtheil des Honigs wird sich dann Presshefe empfehlen, wenn nach der zweiten Inversion noch eine bemerkliche Reduction stattgefunden

1) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. u. Hygiene 1891, 264.
2) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. u. Hygiene 1891, 329.
3) Zeitschr. f. anal. Chemie 1891, 90.

hat, weil dann hauptsächlich nur die unvergärbaren Stärkedextrine erhalten bleiben, im anderen Falle dürfte Bierhefe bessere Dienste leisten und ganz besonders einen zweifelhaften Naturhonig als solchen erkennen lassen.

E. Dieterich[1]) hat zur *Untersuchung des Honigs* die Methode von Lenz ausgeführt, welche sich wiederum gut bewährte. Das spec. Gew. der 33⅓ %igen Honiglösung betrug 1,113 bis 1,118; die Drehung dieser Lösung betrug 5—10,3° nach links. Die Säurezahl war 12,3—16,8. E. Dieterich hat auch die von O. Haenle zur Prüfung des Honigs auf Stärkezucker mittelst Dialyse empfohlene Methode einer experimentellen Kritik unterzogen, deren Resultat kurz das Folgende ist: Durch fortgesetzte Dialyse werden sämmtliche Honigsorten rechtsdrehend; die von Haenle aufgestellten Sätze, dass ein Honig, der nach der Dialyse rechtsdrehend, mit Stärkesirup verfälscht ist, und dass ein Honig, der nach der Dialyse nicht rechtsdrehend ist, nicht Stärkesirup enthält, sind nach Dieterich unrichtig. Der Grund für diese abweichenden Resultate liegt darin, dass Haenle, nachdem er den Zeitpunkt, an dem die Honiglösungen inactiv geworden waren, genau abgepasst hatte, nur 1 bis 3 Stunden weiter dialysirte, um zu sehen ob die *o*-Polarisation constant war. Ein solcher Zeitpunkt scheint aber zu lang zu sein, um den Anfang einer Rechtsdrehung zu bemerken, da die Dialyse anfangs schneller vor sich geht, als zuletzt. Den rechtsdrehenden Körper zu isoliren, ist Verfasser nicht in wünschenswerther Weise gelungen.

Bei Untersuchung eines sog. *Zuckerhonigs* erhielt Weigle[2]) folgende Resultate: Wasser 16,6, Zucker vor der Inversion 83 %, nach der Inversion ebensoviel, Mineralstoffe 0,1 %, Reaction schwach sauer, Reaction auf Phosphorsäure resultatlos. Die Feststellung des Verhältnisses zwischen Laevulose und Dextrose (Zerstörung der Laevulose nach Sieben) ergab 51 Dextrose und 49 % Laevulose. Das Gährungsverfahren nach Hilger (50 Honig mit 24 Hefe und 500 Wasser) ergab: Nach beendeter Gährung (4 Tage) enthielten 100 cc Filtrat 3,94 Alkohol, 0,65 Extract, 0,40 Glycerin, 0,16 Zucker (Fehling'sche Lösung reducirend), 0,1 % Aschenbestandtheile; Dextrin nicht vorhanden.

Den experimentellen Beweis für *die Giftigkeit des Rhododendronhonigs*, dessen schon von Xenophon in seiner Anabasis Erwähnung geschieht und in dessen giftig wirkenden Bestandtheil von Stockmann das Andromedotoxin vermuthet wurde, liefert Plugge[3]). Um eine kleine Menge dieses Honigs von Rhododendron ponticum zu sammeln, wurden die Blumenbüschel zur Abwehr gegen die Insecten mit feinem Nesseltuche überzogen und nach Ablauf eines Tages mittelst sehr fein ausgezogener Glasröhren ca. 1 g vollkommen farblosen und ganz durchsichtigen

---

1) Helfenb. Annal. 1890, 10.
2) Ber. über die 10. Vers. bayer. Vertr. der angew. Chemie 1891.
3) Archiv der Pharm. 1891, 229, 554.

Honigs den Blüten entzogen. Dass dieser so erhaltene Honig wirklich seine Giftigkeit einem Gehalte an Andromedotoxin verdanke, wurde sowohl durch Versuche an Fröschen und Mäusen, wobei sich die für Andromedotoxinvergiftung charakteristischen Erscheinungen zeigten, als auch durch die chemische Reaction bewiesen. Ob dieser somit als giftig erkannte Honig für die Bienen unschädlich sei, konnte nicht mit Sicherheit dargethan werden.

Samelson[1]) beanstandet *Obstgelée, Obstmarmelade, Fruchtsäfte und ähnliche Fruchtpräparate,* wenn sie unvergohrene Stoffe des Stärkesirups enthalten.

Thee.

Bei der Untersuchung einer grossen Anzahl *chinesischer* Thees fand P. Dvorkovitch[2]) keine der bis jetzt üblichen Methoden der *Theïnbestimmung* geeignet und gelangte schliesslich zu nachstehendem Verfahren, welches zuverlässige Resultate geben soll. 10 g gemahlenen Thees werden mit 200 cc siedenden Wassers übergossen, nach 5 Minuten decantirt und diese Operation dreimal ausgeführt. Dann wird der Thee zweimal mit 200 cc Wasser gekocht, und zwar so, dass sich das Wasser nicht oder nur schwach färbt. Die wässerigen Auszüge werden vereinigt, auf 1 Liter ergänzt und dann zur Entfernung von fettem Oel und Farbstoff dreimal mit Petroleumäther gewaschen. Darauf werden 600 cc, entsprechend 6 g Thee, mit 100 cc Barytlösung, enthaltend 4 g $Ba(OH)_2$, durchgeschüttelt und sofort von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt. Vom Filtrat nimmt man 583 g, entsprechend 5 g Thee, versetzt mit 100 g einer Kochsalzlösung (20 g Salz auf 100 cc Wasser) und schüttelt dreimal, am besten in kleinen Portionen, mit Chloroform aus. Verfasser verwendet im ganzen 400 g Chloroform. Das Chloroform wird bis auf einen kleinen Rest abdestillirt und letzterer in eine gewogene Krystallisirschale gegeben unter Nachspülung des Kolbens mit etwas Chloroform. Man lässt im Luftbade bei 100° verdunsten und erhält so absolut weisses Theïn in schönen nadelförmigen Krystallen. — Des Weiteren hat Verf. eine Methode zur *Bestimmung des Tannins und der Gährungsproducte des Thees* ausgearbeitet. Hierzu sind benöthigt: 1. eine Zehntelnormal-Oxalsäurelösung. 2. eine Permanganatlösung (130 cc derselben = 100 cc Zehntelnormaloxalsäurelösung). 3. Etwa 50 g der reinen Indigocarminpaste, wie man sie gewöhnlich für mikroskopische Arbeiten gebraucht, werden mit Wasser gemischt, 50 g Schwefelsäure zugefügt, zum Liter aufgefüllt und filtrirt. 25 cc der Indigocarminlösung sollen 20 cc Permanganat zur Oxydation verbrauchen. 4. Verdünnte Schwefelsäure (200 g auf 1 Liter Wasser). 5. Eine Lösung von kaustischem Baryt (4 g auf 100 cc Wasser). Die

1) Ztschr. angew. Chem. 1891, 465. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1891 **24**, 1945.

Theelösung (10 g in 1 Liter Wasser) wird in gleicher Weise wie oben hergestellt. Von dieser Lösung nimmt Verf. 40 cc, setzt 500 cc Wasser, 25 cc der Indigocarminlösung und 25 cc verd. Schwefelsäure hinzu und titrirt mit Kaliumpermanganat bis zum Auftreten der gelben Farbe. Bei der Herstellung der Titers der Indigocarminlösung fügt Verf. unter Mischen 18 cc Chamäleonlösung mit der Geschwindigkeit von 2 bis 3 Tropfen in der Secunde zu und schliesslich jedes Mal nur einen Tropfen, bis die gelbe Färbung eintritt. Bei der Titrirung des Thees mit Indigocarmin hingegen werden gleich anfangs 23 cc Permanganatlösung auf einmal genommen, darauf 2 bis 3 Tropfen in der Secunde und zuletzt jede Secunde einen Tropfen, bis die Reaction beendet ist. Die Menge der zur Oxydation nothwendigen Permanganatlösung soll 38 cc im Ganzen nicht überschreiten; im Falle eines Mehrverbrauchs muss von der oben erwähnten Theelösung ein kleinerer Bruchtheil zur Bestimmung gelangen. Nunmehr nimmt man 80 cc der Theelösung, fügt 20 cc Barytlösung hinzu, filtrirt, verwendet von dem Filtrat 50 cc, welche $^1/_{25}$ des gesammten Theeextractes entsprechen, fügt 500 cc Wasser, 25 cc der verdünnten Schwefelsäure und dann erst die Indigocarminlösung hinzu und titrirt nun mit Chamäleonlösung in der Weise, dass man anfangs unter Mischen 18 cc derselben auf einmal zusetzt, darauf 2 bis 3 Tropfen in der Secunde und zum Schluss einen Tropfen jede Secunde bis zum Auftreten der gelben Färbung. Die so verbrauchte Menge Permanganatlösung giebt nach Abzug der zur Oxydation des Indigocarmins benöthigten die Menge der Zersetzungsproducte des Tannins an oder richtiger den Grad der Gährung, welcher das Theeblatt unterworfen war. Den Procentgehalt des Tannins sowohl als der Gährungsproducte berechnet Dvorkovitch in der Weise, dass er die Zahl der cc Chamäleonlösung, welche bei der Oxydation verbraucht wurden, auf Oxalsäure umrechnet und dann mit 31,3 multiplicirt in Anbetracht der vom Verf. gefundenen Thatsache, dass 63 g Oxalsäure 31,3 g Tannin und nicht, wie Neubauer fand, 41,2 g entsprechen. — In einer Tabelle über die Ergebnisse der Analysen von chinesischen Thees erster Ernte des Jahres 1890 geht hervor, dass in den besten Sorten der Theïngehalt wächst. Der Thee ist um so werthvoller, je höher das Verhältniss des Theïns zum Gehalt an Tannin und Gährungsproducten ist, z. B. ein Theemuster enthielt 3 % Theïn, 10,55 Tannin und 1,67 % Gährungsproducte, ein anderes Theemuster 3 % Theïn, 8,84 Tannin und 1,18 % Gährungsproducte. Von diesen Theesorten ist die letztere als die bessere zu erklären. Je regelmässiger die Gährung, um so besser der Thee — und diese Regelmässigkeit wird an dem Gehalt des Thees an Gährungsproducten erkannt.

Untersuchungen über die Bereitung und Analysen verschiedener Theesorten hat Y. Kozai[1]) angestellt. Die Substanzveränderungen

1) The Chemist and Drugg. 1891, Vol. 38, 882.

der Theeblätter während der Wachsthumsperiode sind folgende: 1. Der Procentgehalt des Wassers nimmt vom Frühling bis zum Herbst beständig ab. 2. Rohproteïn und stickstofffreie Substanz wird vermindert, während die Rohfaser und das Aetherextract zunimmt. 3. Der Theïngehalt wird allmälig schwächer, Tannin dagegen vermehrt. 4. Die in heissem Wasser lösliche Substanz wird allmälig bis zu einer gewissen Periode vermindert, wächst aber von da ab beständig an. 5. Der Aschengehalt erleidet im Verlaufe des Jahres nur geringe Aenderungen, dagegen zeigen die Bestandtheile desselben ein bemerkenswerthes Verhalten. So erleiden das kohlensaure Kali, die Phosphorsäure eine Abnahme, eine beträchtliche Erhöhung dagegen Kalk, Magnesia, Eisen, Mangan, Soda und Schwefelsäure, während der Procentgehalt der Kieselsäure und der Chlorverbindungen nahezu constant bleibt. Ob das Alter der Theepflanzen einigen Einfluss auf die Zusammensetzung der Blätter hat, ist experimentell noch nicht genügend festgestellt, aber es herrscht unter den Theepflanzern die Ansicht, dass ältere Theesträucher bessere Blätter erzeugen. Jedenfalls aber ist sorgfältiges Beschneiden und Düngen der Sträucher auf die Güte der Ernte von grossem Einfluss; dsgl. die Beschattung der Pflanzen eine bis zwei Wochen vor dem Pflücken der Blätter. Es enthielten:

	Im Dunkeln gewachsene Pflanzen	Im Lichte gewachsene Pflanzen
Theïn	4,532	3,784
Gesammtstickstoff .	7,835	6,945
Theïnstickstoff . .	1,311	1,094

Der Tanningehalt war durch die Verdunkelung der Pflanzen weniger beeinträchtigt. Es wurde nun ferner eine ansehnliche Quantität junger Theeblätter aus einem Theile der Pflanzung sorgfältig gesammelt, wo dieselben einer möglichst gleichmässigen Beschattung ausgesetzt waren. Ein Theil derselben wurde unmittelbar bei 80° C. getrocknet, ein anderer Theil wurde zu grünem und der Rest zu schwarzem Thee verarbeitet. Die Analyse dieser drei Sorten ergab folgende Resultate:

	Die ursprünglichen Blätter	Grüner Thee	Schwarzer Thee
Rohproteïn	37,33	37,43	38,90
Rohfaser	10,44	10,06	10,07
Aetherextract	6,49	5,52	5,82
Theïn	3,30	3,20	3,30
Tannin	12,91	10,64	4,89
Gesammtstickstoff . . .	5,97	5,97	6,22

Diese Daten veranschaulichen die Veränderungen, welche während des Gährungsprocesses etc. mit den Blättern vorgehen.

Bezüglich *der Bestimmung des Coffeïns* hat B. H. Paul[1])

1) Pharm. Journ. and Transt. 1891, 21, 882.

ermittelt, welche Mengen Coffeïn gewonnen werden, wenn man zum Ausziehen der Theeblätter Alkohol oder Chloroform, bei gleichzeitiger Benutzung von Kalk oder Magnesia, anwendet. Bei der Weingeistextraction bringen Kalk oder Magnesia keine Unterschiede hervor; dampft man dagegen reines Coffeïn mit Kalk ein und zieht mit Chloroform aus, so wird oft nur $^1/_3$ des angewendeten Coffeïns wiedergefunden. Verfasser leitet hieraus die häufig sehr abweichenden Angaben verschiedener Analytiker bezüglich der Coffeïnbestimmungen ab.

Nach P. Siedler[1]) wird im Gegensatz zu Paul's Versuchen weder durch Kalk noch durch Magnesia in Gegenwart von Chloroform Coffeïn zurückgehalten und ergiebt die Extraction mittelst Spiritus zu hohe Werthe, weil das dadurch extrahirte Coffeïn durch Kalk und Magnesia verunreinigt ist. Nach Siedler giebt die Trennung des Coffeïns von den Gerbstoffen und die Extraction mit Chloroform die sichersten Resultate.

Th. Waage[2]) wendet sich gegen die neuerdings von Paul und Cownley gebrachte Mittheilung, dass der *Coffeïngehalt* im Thee viel grösser wäre, als man gewöhnlich glaube, und dass dieser richtige Gehalt nach ihrer Methode ermittelt würde, sowie ferner auch gegen die von Vité hinsichtlich der vorstehend erwähnten Methode geübte Kritik. Die Paul'sche Methode besteht in Folgendem: „5 g Theepulver werden mit heissem Wasser durchfeuchtet, mit 1 g Kalkhydrat gut durchmischt und das Ganze auf dem Wasserbade getrocknet. Man extrahirt den Rückstand mit starkem Alkohol, verjagt diesen und versetzt die zurückbleibende etwa 50 cc betragende wässerige Flüssigkeit mit einigen Tropfen verd. Schwefelsäure, wodurch eine Spur Kalk niedergeschlagen und die Flüssigkeit aufgehellt wird. Nach dem Filtriren schüttelt man die schwach saure Lösung 5 bis 6 Mal hintereinander bis zur vollständigen Erschöpfung mit Chloroform aus, wobei ca. 200 cc Chloroform zu verbrauchen sind. Wird nun die Chloroformlösung mit einer sehr verdünnten Aetznatronlösung geschüttelt, so gehen die Farbstoffe heraus und man erhält nach dem Abdestilliren des Chloroforms einen vollkommen weissen Rückstand, der direkt als Coffeïn gewogen werden kann". Waage kommt auf Grund eingehender Erwägungen über die Brauchbarkeit dieser Paul'schen Methode und der von Vité daran geübten Kritik zu folgenden Schlussfolgerungen: Der wirkliche Coffeïngehalt der Theeblätter ist nicht höher als man bisher glaubte, d. h. wie sich aus einer grösseren Reihe von Bestimmungen ergeben hat: für volle gute (indische) Sorten im Mittel 2,5 und gewöhnlich 3 % nicht übersteigend, dagegen meist weit geringer. Die nach der Methode von Paul und Cownley zu wägenden Coffeïnrückstände können nicht als hinreichend rein bezeichnet werden, vielmehr wird dieses besser erreicht nach dem modificirten Verfahren von Mulder wie auch nach noch weiteren Methoden,

1) Pharm. Ztg. 1891, 864. 2) durch Pharm. Centralh. 1891, 95.

z. B. der von Hilger. Die von Vité gegen das von Waage modificirte Mulder'sche Verfahren erhobenen Ausstellungen können als wesentlich nicht bezeichnet werden und sind nicht geeignet, den Werth der Methode zu beeinträchtigen. Letztere wird wie folgt ausgeführt: 10,0 Theeblätter werden durch viermaliges Auskochen mit Wasser erschöpft, der wässerige Auszug heiss filtrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Sirupdicke verdunstet, mit 2,0 Magnesia und 5,0 Sand gemischt und dann völlig ausgetrocknet: der Rückstand wird fein zerrieben, locker in eine Extractionshülse geschüttet, welche aus einer inneren und äusseren Lage schwedischen Filtrirpapiers besteht, während dazwischen sich eine Lage reines Asbestpapier befindet. Am Boden der Hülse wird ein dichter Asbestpfropf eingefügt und der Coffeïnmagnesiasand wieder mit einem Asbestpfropfen bedeckt. Die Extraction geschieht im eingeschliffenen Soxhlet'schen Apparate mittelst eigens hierzu dargestelltem wasser- und weingeistfreiem Chloroform. Von der erhaltenen Lösung wird das Chloroform im Wasserbade langsam, zuletzt sehr vorsichtig verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, das Filtrat abgedunstet, zur Gewichtsconstanz getrocknet und gewogen.

Die *Versammlung von Nahrungsmittelchemikern und Mikroskopikern in Wien* [1]) überwies auf Antrag von Kornauth das folgende Referat der Commission zur Berathung des Codex alimentarius:

Die chemische Untersuchung kann folgenden Umfang haben:

1. *Wassergehalt*, durch Trocknen im Wasserbade bis zur Gewichtsconstanz, ist normal 10 %.

2. *Bestimmung der wasserlöslichen Bestandtheile*. Die Bestimmung des unlöslichen Rückstandes ist der Eindampfung eines aliquoten Theils der Lösung vorzuziehen, guter Thee hinterlässt nicht mehr als 70 % Ungelöstes.

3. Die *Bestimmung des Theïns* geschieht nach Hilger. Der Theïngehalt schwankt zwischen 0,4—4,5 %, in der Regel finden sich 1,3—3,1 %. Schlechtere Sorten enthalten mehr Theïn, als bessere.

4. Die *Bestimmung des Gerbstoffes* geschieht nach der Hammer'schen Methode oder nach der Wiener Methode durch Ausfällen des Gerbstoffes mit Hautpulver. Im Mittel enthält der Thee circa 7,5 Gerbstoffe und darüber.

5. Der *normale Aschengehalt* beträgt circa 6 %. 2 % sollen in Wasser löslich sein.

Der Werth des technischen Ausdruckes „Theekraft", d. i. die Menge der durch ein Gemisch von 3 Th. Aether und 1 Th. Alkohol extrahirten Substanzen für die Beurtheilung der Theequalität ist zu prüfen.

Cacao. Chocolade.

Bezüglich *Cacao* und *Chocolade* überwies die *Versammlung der Nahrungsmittelchemiker und Mikroskopiker* in Wien [2]) das folgende Referat Kornauth's der Commission zur Berathung des Codex alimentarius.

Zur Beurtheilung des Cacao und der Chocolade, soweit dieselben nicht

1) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. u. Hygiene 1891, 305.
2) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. u. Hygiene 1891, 306.

medicinischen Zwecken dienen sollen, empfehlen sich die Definitionen des Verbandes deutscher Chocoladenfabrikanten als Richtschnur.

Zur chemischen Analyse sind folgende Methoden zu empfehlen:

1. *Wassergehalt*. Zu bestimmen durch langsames Aufsteigen der Temperatur auf 110°. Mittl. Wassergehalt 10%.

2. *Theobromin* wird nach „Wolfram" bestimmt. Wünschenswerth wäre die Wolfram'sche Methode durch eine gute andere Methode zu ersetzen, welche nicht aus der Differenz, sondern direkt das Alkaloïd bestimmen lässt. Der Gehalt in Cacaomassen soll nicht unter 0,3% sinken. Beziehungen zwischen der Güte einer Cacaosorte und dem Theobromingehalt konnten nicht aufgefunden werden.

3. *Fett*. Die fein gepulverte Substanz wird mit einem indifferenten Körper gemischt und im Soxhlet'schen Apparate 8 Stunden lang mit Petrolaether extrahirt. In dem nach dem Verdampfen des Petrolaethers Zurückbleibenden Fett wird reines Cacaofett durch die Bestimmung des Schmelzpunctes, der Jodzahl, der Verseifungszahl, ferner durch Vornahme der Björklund- und Filsinger'schen Probe identificirt. Schmelzpunct = 32—33,6°; Jodzahl = 34—37,5; Verseifungszahl = 192—195°.

4. *Stärke*. Die Bestimmung derselben erfolgt durch Behandlung der entfetteten (ev. durch Kochen mit Alkohol), entzuckerten Substanz mit Wasser bei einem Druck von 3 Atmosph. und Inversion des erhaltenen Filtrates etc. und Umrechnung auf Stärke.

5. *Zucker*. Durch Auskochen mit Aether und dann mit 80—85%igem Alkohol, Verdampfen des alkoholischen Extracts, Aufnehmen des Extractes mit Wasser, Fällen mit Bleiessig, Entbleien durch Natriumsulfat, Inversion des Filtrats und Berechnung der nach Meissl gefundenen Zuckermenge auf Rohrzucker.

6. *Cellulose*. Es ist zu versuchen, ob nach der Schultze'schen Methode, welche Zipperer empfiehlt, bedeutende Mengen Cellulose zerstört werden.

7. *Asche*. Normale Cacaomasse enthält 3—6%, die Schalen 16% Asche.

Unter dem Titel: *Neues aus der Röst-, Darr- und Trocknungs-Industrie* verbreitet sich A. Stutzer[1]) über das bisher übliche Röstverfahren bei den *Cacaobohnen* im Gegensatz zu dem neuen, F. Salomon patentirten Verfahren und theilt die analytischen Daten der nach alter und neuer Methode gerösteten Bohnen mit, worüber umstehende Tabelle Aufschluss giebt. Auf Grund seiner Betrachtungen gelangt Verfasser zu folgenden Thesen:

1) Die bisherigen Röstverfahren sind mangelhaft. Die Röstdauer ist zu lang, die Temperatur lässt sich nicht genau regeln und für den Abzug der Brenzkörper wird nicht genügend gesorgt. Hierdurch leidet das Aroma des Cacao, das erst dann entwickelt wird, wenn die Bildung der Brenzkörper fast beendet ist.

2) Diese Uebelstände fallen bei Benutzung des erwähnten F. Salomon'schen Verfahrens weg. Es gestattet eine kurze Röstdauer, genaue Temperaturregulirung, sofortige Entfernung der Brenzkörper. Die Schalen trennen sich leichter von den Kernen.

3) Das sogenannte Aufschliessen mit Soda, Pottasche und Ammoniak ist überflüssig, wenn gut geröstet wird; es kann alsdann auch das Parfümiren vermieden werden.

4) Der Werth des Cacao als Genussmittel hängt wesentlich von der Erhaltung des natürlichen Cacaoaromas ab, die durch die Art der Röstung sehr beeinflusst wird.

5) Der Werth des Cacao als Nahrungsmittel wird hauptsächlich durch den Gehalt an verdaulichem Eiweiss bedingt. Die Menge der Cacaobutter

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 368.

soll 30 % nicht übersteigen. Das verdauliche Eiweiss kann durch zu hohe Rösttemperatur zum Theil unverdaulich werden. In gut gerösteten Bohnen ist das Verhältniss von verdaulichem Eiweiss zu unverdaulichen N-Verbindungen wie 4 : 3, es kann aber bei Anwendung zu hoher Rösttemperatur auf 4 : 5 steigen.

Cacao geröstet:

	Nach dem neuen Verfahren, ohne alle Zusätze %	Nach dem holländisch. Verfahren %	Mit Ammoniak aufgeschlossen %	Mit Ammoniak aufgeschlossen %
Theobromin	1,92	1,73	1,98	1,80
Ammoniak	0,06	0,03	0,46	0,33
Amide	1,43	1,25	0,31	1,31
Eiweiss, verdaulich .	10,25	7,68	10,50	7,81
Unverdauliche N-Körper	7,18	9,19	7,68	8,00
(Gesammtmenge aller N-Körper)	(20,84)	(19,88)	(20,39)	(19,25)
Fett	27,83	30,51	27,34	33,85
Holzfaser	3,36	37,48	39,39	36,06
N-freie Extractstoffe .	38,62			
Wasser	4,30	3,83	6,56	5,41
Asche	5,05	8,30	5,18	5,43
N gesammte Menge	3,68	3,30	3,95	3,57
N in Form von Theobromin	0,61	0,55	0,63	0,57
N in Form von NH_3	0,05	0,03	0,36	0,26
N in Form von Amiden	0,23	0,02	0,05	0,21
N in Form von Eiweiss (verdaulich) . . .	1,64	1,23	1,68	1,25
N in Form von unverdaulichen Stoffen .	1,15	1,47	1,23	1,28

Cacaopulver fand P. Soltsien [1]) durch Reisstärke und Färbungen mit Fuchsin verunreinigt. *Chocoladen- oder Suppenpulver* war nach demselben mit Braunkohlenpulver gefärbt. Uebergiesst man Cacaopulver mit Ammoniak, so geht neben Eiweiss, Gerbstoff etc. alles Theobromin in Lösung.

Unter dem Namen „*Kraftchocolade*" ist ein Präparat in den Handel gebracht worden, in welchem die Cacaobutter (vielleicht durch Zusatz von Oelsäure wie beim Lipanin) in eine leicht emulgirbare Form gebracht worden ist; das Präparat wird von v. Mering [2]), dem Erfinder desselben, als angenehmer und wirksamer Ersatz des Leberthrans empfohlen. Versuche, welche Zuntz anstellte, zeigten, dass das Cacaofett in diesem Präparat leicht emulgirbar ist, während das Fett gewöhnlicher Chocoladesorten diese Eigenschaften nicht zeigt.

1) Vers. d. Ges. Deutsch. Naturforsch. u. Aerzte 1891, II, 173.
2) durch Pharm. Centralh. 1891, 14.

Kaffee.

Th. Waage[1]) macht Mittheilungen über die *Untersuchung von Kaffee*, welcher gelegentlich eines Speicherbrandes im Freihafengebiete von Hamburg stark durch Feuer und Wasser beschädigt war. So weit die organische Structur dieses Kaffees nicht allzusehr gelitten hatte, zeigte der Querschnitt noch deutlich die bekannten charakteristischen Merkmale der Bohnen. Wasser- und Aetherextract dieser Bohnen waren keine annormalen. Auch der Coffeïngehalt (0,68 %) wich nicht wesentlich von dem normaler Bohnen ab.

Die *Versammlung von Nahrungsmittelchemikern und Mikroskopikern*[2]) wies auf Antrag des Referenten Kornauth folgende Anträge der Commission zur Berathung des Codex alimentarius zu:

Die chemische Analyse ist auszudehnen auf die Bestimmung des Wassergehaltes; derselbe beträgt für grünen Kaffee 12—14, für gebrannten Kaffee 2—4 %. Der Gehalt an Rohfett, zu bestimmen durch Extraction mit Aether, beträgt bei grünem Kaffee 12—14, bei gebranntem Kaffee 13—15 %. Der Coffeïngehalt, zu bestimmen wie der des Theïns, ist für grünen Kaffee 2, für gebrannten Kaffee 1,96 %. Zur Bestimmung der Cellulose wird der gepulverte Kaffee der Reihe nach mit Aether, Alkohol und Wasser extrahirt und von dem trocknen Rückstand der N $\times$ 6,25 und die Asche in Abrechnung gebracht. Das Wasserlösliche wird wie bei Thee durch Wägung des unlöslichen Rückstandes bestimmt. Normal sind in grünem Kaffee 6—39 %, im gebrannten Kaffee 5—30 % löslich. Zucker wird durch Extraction mit starkem Alkohol und weitere Behandlung wie beim Cacao bestimmt. Als normal vorkommende Zuckermengen lassen sich für grünen Kaffee bis 6 %, im gebrannten Kaffee bis 1 % annehmen. Asche enthält Kaffee im Mittel 4 % und in derselben höchstens Spuren von Kieselsäure, sehr geringe Mengen von Natron gegenüber dem Kali und höchstens 0,6 % Chlor.

Bezüglich des *Zuckerzusatzes zum Kaffee beim Rösten* verlangt P. Jeserich[3]), da eine grössere Anzahl Untersuchungen von mit Zucker glasirtem Kaffee zeigten, dass der Zucker einen nicht unbedeutenden Theil des Gesammtgewichts ausmacht, dass ein so glasirter Kaffee billiger verkauft werden soll.

Wie lohnend die Fabrikation von *künstlichen Kaffeebohnen* ist, geht daraus hervor, dass man kürzlich in Lille eine derartige Fabrik entdeckt hat, welche täglich bei 8 bis 9stündiger Arbeitszeit des Personals ca. 40 kg „Kaffee" zu liefern imstande war. 1 kg dieses Productes wurde mit 1,50 bis 2,0 frcs. bezahlt. Zur Darstellung wurde altes Mehl und Cichorien benutzt, welchen, zu einem Teig angerührt, durch Eisensulfat die erwünschte Farbe ertheilt wurde[4]).

Ausserordentlich werthvolle *Beiträge zur chemischen und mikroskopischen Untersuchung des Kaffees und der Kaffeesurrogate*, welche im Auszuge sich nicht wieder geben lassen, lieferte C. Kornauth[5]).

---

1) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 340. 2) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters u. Hygiene 1891, 307. 3) Industrbl. 1891, 28, 189. 4) Revue internat. des falsificat. 1891, XI, 185. 5) Mitth. a. d. pharmac. Instit. u. Laborat. f. angew Chemie der Universität Erlangen III. Heft, S. 1.

Ueber *Malzkaffee und Kaffeesurrogate* macht auch H. Trillich[1]) Mittheilungen.

Bezüglich der *Kaffeesurrogate* wurden auf der *Versammlung von Nahrungsmittelchemikern und Mikroskopikern* in Wien[2]) die Anträge von Kornauth der Commission zur Bearbeitung eines Codex alimentarius überwiesen.

Darnach hat sich die chemische Untersuchung auf die Bestimmung des Wassergehaltes und im Wasser löslicher Bestandtheile, auf die Bestimmung von Rohfett und Asche zu erstrecken. Darnach ist darauf hinzuwirken, dass der Gehalt an Wasser 12 % nicht übersteigt; die Bestimmung des Wasserlöslichen ist wie bei Thee und Kaffee auszuführen, es beträgt beim Feigenkaffee ca. 65 %, bei Cichorie ca. 60 %, bei Malzkaffee 65 %. Von Fett — auf gewohnte Weise zu bestimmen — enthält Feigenkaffee ca. 2,5 % und Cichorie 2 %. Die Reinasche beträgt bei Feigenkaffee 5 %, bei Cichorie 4 %.

Gewürze.

Die Versammlung von *Nahrungsmittelchemikern in Wien* hat auf Antrag von Nevinny[3]) die folgenden Thesen der Commission zur Bearbeitung des Codex alimentarius überwiesen.

Die *Untersuchung der Gewürze* muss eine pharmakognostisch-mikroskopische und eine chemische sein. Auf die erstere ist der grössere Werth zu legen. Als rein muss ein Gewürz bezeichnet werden, wenn es nur aus seinen ihm eigenthümlichen Geweben besteht; sehr geringe Beimengungen von fremden Stärkemehlen beeinträchtigen die Reinheit gemahlener Gewürze nicht.

Nelken sollen höchstens 7 % Asche (1 % hiervon in Salzsäure unlöslich) liefern und mindestens 10 % aetherisches Oel enthalten. *Safran* darf höchstens 8 % (davon 0,5 % in Salzsäure unlöslich) Asche hinterlassen, ist ausserdem auf zur Färbung oder Beschwerung verwendete Substanzen zu untersuchen. Bei der chemischen Untersuchung des *Pfeffers* ist die Aschenmenge (nicht über 6,5 % bei schwarzem und 3,5 % bei weissem, von welchem 2 bezw. 1 % in HCl unlöslich), der Wassergehalt, welcher höchstens 15 %, ev. auch Extract- und Piperingehalt zu eruiren. Im *Zimt* darf die Asche höchstens 5 % (hiervon 1 % in HCl unlöslich) betragen, der Gehalt an ätherischem Oel soll nicht unter 1 % sinken. *Piment* enthalte nicht mehr, als 5 % (1 % in HCl unlöslich) Asche.

Auf die *Verfälschung von Macispulver mit Bombaymacis* macht wiederholt P. Soltsien[4]) aufmerksam. Verfälschung mit gestossenen *Muskatnüssen* giebt sich durch die Anwesenheit von Stärke zu erkennen.

Der *Wassergehalt echter Macis*[5]) schwankte zwischen 9,75—13,15, der von *Bombay-Macis* zwischen 4,9 und 6,05 %, das Alkoholextract zwischen 39,4—43,70, bezw. 60,55—64,85 %. Der Gehalt an Asche schwankte bei beiden innerhalb gleicher Grenzen 1,80—2,25 %.

Nach Hefelmann[6]) färbt der mit kochendem Alkohol hergestellte Auszug der *echten Macis* das Papier beim Filtriren

---

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, 540. 2) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. u. Hygiene 1891, 311. 3) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. u. Hygiene 1891, 281. 4) Verhandl. d. Ges. Deutscher Naturforsch. u. Aerzte 1891, II, 173. 5) Rev. internat. des falsific. 1891, 4. 6) Pharm. Ztg. 1891, 36, 122.

schwachgelb, der der *Bombay-Macis* roth, und während ersterer durch Bleiessig milchweiss getrübt wird, giebt der letztere damit einen flockigen rothen Niederschlag.

Der *Nachweis des Fuchsins in gepulverter Paprika* ist nach L. Liebermann[1]) durch mikroskopische Prüfung nur dann nachweisbar, wenn es in grösseren Mengen vorhanden ist, und zwar lassen sich unter den Paprikabestandtheilen winzige Körnchen von röthlich-violetter Farbe als Fuchsin charakterisiren. In einer grösseren Menge Paprika gelang dem Verfasser der Nachweis auch in folgender Weise: 1 bis 2 g wurden mit starkem Alkohol im Wasserbade unter öfterem Umschütteln 5 bis 10 Minuten lang gekocht, alsdann filtrirt und einige Male mit Alkohol nachgewaschen. Dem Verdunstungsrückstande entzieht Aether anfangs nur Paprikafarbstoff mit gelber Farbe, während Fuchsin darin nur langsam löslich ist und nach dieser Aetherbehandlung zur weiteren Charakterisirung zurückbleibt.

H. Trillich[2]) untersuchte die verschiedenen Mahlproducte von *Ia Singaporepfeffer,* welcher in 1000 g 0,275 g Staub, darin 0,080 g Asche, 1,980 Stiele, darin 0,655 g Asche und keine Steine enthielt, und von *Lampongpfeffer,* welcher in 1000 g 6,004 g Staub mit 2,704 g Asche, 1,957 g Sand; 1,691 g Aehren mit 0,256 Asche, 0,111 Sand und 4,877 g Steine enthielt. Ferner waren in letzterem 10,03 g Hülsen, Blätter mit 3,07 Asche und Steinchen, 2,43 Sand vorhanden. Die Ergebnisse waren folgende:

No. der Mahlung	Singapore Asche gesammt	Singapore Sand	Lampong Asche gesammt	Lampong Sand
1	3,71	0,37	10,92	5,66
2	2,86	0,15	6,98	2,86
3	3,04	0,27	6,30	1,93
4	3,17	0,19	5,82	1,22
5	3,30	0,17	5,24	0,71
6	3,50	0,16	5,56	0,75
7	3,80	0,13	5,18	0,51
8	3,82	0,15	4,54	0,64
9	3,95	0,10	4,91	0,28
10	5,11	0,13	5,67	0,35
11	7,52	0,09	7,46	0,43
12	7,50	0,10	7,22	0,46

Hiernach geht der grösste Theil des Sandgehalts in das erste Mahlproduct über. Beim Singaporepfeffer nimmt der Aschengehalt dann stetig zu, während sich der Sandgehalt in nahezu gleicher Höhe hält. Die letzten 2 Mahlproducte, welche nur Schalenfragmente enthalten, zeigen einen wesentlich höheren Aschengehalt bei geringerem Sandgehalt. Beim Lampongpfeffer dagegen sinkt der Sandgehalt stetig. Entsprechend dem höheren Sandgehalt ist der Aschengehalt der einzelnen Partieen höher als bei Singaporepfeffer und zeigt im Gegensatz zu Singapore eine abfallende Tendenz, was nur der stetigen Verminderung des Sandgehalts zu-

1) Zentral-Organ f. Warenk. u. Technol. 1891, 4.
2) Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, 516.

zuschreiben ist. Die Mischungen der verschiedenen Mahlproducte enthielten: Singapore 3,97 % Asche, 0,15 % Sand; Lampong 6,5 % Asche, 1,81 % Sand. Trillich verlangt als Grenze für Asche und Sand im Lampong-, Aleppy- und Penangpfeffer 7,5 % Asche und 2,5 % Sand, als Ausdruck ihres geringeren Handelswerthes gegenüber dem Singaporepfeffer, für welchen 6,5 % Asche und 2 % Sand als Grenze anzunehmen wäre.

B. Fischer[1]) regt die Frage an, ob die Entfernung der natürlichen Beimengungen (Sand, Erde, Lehm, Steinchen) den Producenten vor dem Vermahlen der *Gewürze* zur Pflicht gemacht werden müsse. Verneint man diese Frage, so sei z. B. der Pfefferhandel jeder Controle entzogen, weil alsdann dem Verkäufer die Möglichkeit bleibe, auch Pfefferstaub, Pfefferschalen und ähnliche geringwerthige Abfallstoffe zu vermahlen und als gemahlenen Pfeffer in den Handel zu bringen. Die von der Vereinigung bayerischer Chemiker aufgestellten Grenzzahlen für den Aschengehalt der Gewürze hält Fischer eher für zu milde als zu weitgehend.

Coster[2]) fand *gepulverten schwarzen Pfeffer* mit Weizen-, Buchweizen-, Reis- und Bohnenmehl, Sago, Sand und Pfefferschalen (7—23 % Asche) verfälscht. *Weisser Pfeffer* enthielt Sago und Reismehl. Cassal[3]) fand in reinem Pfeffer nie mehr als 5,5 % Asche. Nach W. Stock[3]) wird der *weisse Pfeffer* häufig mit Gyps oder Kreide behandelt. Der Aschengehalt soll nicht mehr als 3 %, davon höchstens 60 % $CaCO_3$, betragen.

Piment fand Coster[4]) mit Reismehl verfälscht.

Nach M. Collardot[5]) wird in Oran der *ganze* und auch der *gepulverte Safran* vielfach mit gepulvertem süssem Piment verfälscht. Bei dem ganzen Safran wird das Piment mittels eines Klebstoffes (Honig) an den Griffeln befestigt (bis zu 70 %). Der Zusatz zu Safranpulver beträgt sogar bis 90 %. In ganzem Safran wurden nach Collardot auch grössere Mengen von gefärbten Zwiebelschalen gefunden.

Als *„Safran Algeri"* kommt nach Possetto[6]) ein Gemisch von Martiusgelb und Tropäolin 000 No. 2 mit etwas Crocin in den Handel.

Zimtpulver findet sich nach P. Soltsien[7]) zur Verbesserung des Geschmacks bitterer und herber geringwerthiger Sorten mit Zuckerpulver versetzt.

Ueber eine *Verfälschung des Zimtpulvers mit gemahlenen Haselnussschalen* berichtet Jos. Malfatti[8]) unter Mittheilung der Anatomie des Fälschungsmittels.

---

1) Jahresber. der Unters.-Anstalt Breslau 1891, 24. 2) Rev. internat. des falsific. 1891, 4. 3) d. Chem. Ztg. 1891, 15, 1639. 4) Rev. intern. des falsif. 1891, 4. 5) Rev. internat. des falsific. 1891, I, 4. 6) Chem. Ztg. 1891, Repert. 96. 7) Verh. der Ges. Deutscher Naturforsch. 1891, II, 171. 8) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. u. Hyg. 1891, 5, 133.

Bier.

An den *Vereinbarungen über Untersuchung und Beurtheilung der Biere* hat auf Vorschlag von L. Aubry die 10. Vers. der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie [1]) einige Aenderungen angenommen und zwar bezüglich der *Methoden der Untersuchung* folgende: 1. Die Bestimmung des spec. Gewichtes ist bei 17,5° (anstatt 15°) vorzunehmen. (Vereinb. I). 2. Bei der Bestimmung des Extracts ist die Balling'sche Tabelle anzuführen (Vereinb. II). 3. Die Stickstoffbestimmung ist nach Kjeldahl vorzunehmen (Vereinb. VIII). 4. Die flüchtigen Säuren im Biere sind nach Landmann's Methode zu bestimmen und der Gehalt derselben in Cubikcentimetern Normalalkali pro 100 cc Bier auszudrücken (Vereinb. IX); — bezüglich der *Methoden der Beurtheilung*: Der wirkliche Vergährungsgrad eines Bieres soll nicht unter 44 % gehen, bei sonst normaler Beschaffenheit desselben (Vereinb. II). Die Beschlussfassung über einen weiteren Vorschlag Aubry's: „Der Gehalt eines Bieres an flüchtigen Säuren soll 1 cc Normalalkali pro 100 cc Bier (Menge zur Neutralisation des Destillates von 100 Bier) nicht überschreiten", wurde verschoben, da Hilger die Frage bezüglich der Feststellung einer Aciditätsgrenze noch nicht für spruchreif hält; auch sei eine Verbesserung der Methode zur Bestimmung der flüchtigen Säuren anzustreben.

Ueber die *Säuren im Biere und deren Bestimmung* berichtete Prior [2]). Derselbe versuchte eine Abscheidung der Phosphate, ohne die Zusammensetzung des Bierextractes zu verändern, durch Fällung mit Alkohol-Aether. Der Niederschlag enthält die Hauptmenge der Phosphate, ein kleiner Rest der letzteren und sämmtliche organische Säuren finden sich in der Alkohol-Aetherlösung, deren Bestimmung durch Titration mit Alkali erfolgt. Prior will übrigens diese Mittheilung als eine vorläufige betrachtet wissen und die Methode weiter ausbauen.

Ueber den *Essigsäuregehalt des Bieres;* von H. Eckenroth [3]). Nach den Beschlüssen der freien Vereinigung Bayerischer Vertreter der angewandten Chemie (s. Jahresber. d. Pharmacie 1887, p. 543) ist jedes Bier, dessen Gesammtacidität die nach den Vereinbarungen festgesetzte Grenze (3 cc Normalalkali für 100 cc Bier) nicht überschreitet, das aber grössere Mengen von Essigsäure enthält, als sauer zu bezeichnen, wenn die Menge der letzteren aus 100 cc Bier mehr als 1 cc „1/10"-Normalnatron zur Neutralisation erfordert. Eckenroth fand nun bei Untersuchung einer Reihe von Biersorten, welche durchaus nicht als sauer bezeichnet werden konnten, einen weit grösseren Gehalt an Essigsäure,

1) Bericht der 10. Versammlung bayerischer Vertreter d. angew. Chemie 1891, 10. Kreidel's Verlag Wiesbaden. 2) Bericht über die 10. Versammlung der freien Vereinig. bayerischer Vertreter der angew. Chemie 1891, 22. Kreidel's Verlag Wiesbaden. 3) Pharm. Ztg. 1891, 36, 153.

nämlich im Durchschnitt 0,35 cc Normalalkali oder 0,021 g Essigsäure. Offenbar liegt ein Druckfehler bei den obengenannten Beschlüssen vor (s. oben). Die von den Schweizer Chemikern angenommene Grenzzahl mit 1 cc Normallauge oder 0,06 g Essigsäure in 100 cc Bier ist übrigens nach Eckenroth's Erfahrungen zu hoch gegriffen, denn ein Bier, welches bereits 0,03 g Essigsäure (entspr. 0,5 cc Normallauge) enthält, ist derartig stichig, dass es nicht mehr trinkbar ist, und würde man sehr gut als Maximum für 100 cc Bier 0,03 g Essigsäure (0,5 N. L.) annehmen dürfen.

Zur *Bestimmung von Maltose und Dextrin in Malz, Würze, Bier u. s. w.* giebt C. J. Lintner [1]) ein Verfahren an, welches sich auf die combinirte Anwendung der Fehling'schen Lösung und des Polarisationsapparates gründet.

Ueber den *Vergährungsgrad des zum Ausschank gelangenden Bieres;* von A. Bertschinger [2]). Verf. weist an der Hand zahlreicher Analysen nach, dass die von dem Verein Schweizerischer analytischer Chemiker gestellte Anforderung; „der wirkliche Vergährungsgrad soll wenigstens 48 % betragen; Biere mit niedrigerem Vergährungsgrad, welche zudem mehr als 3 % Maltose enthalten, sind als zum Ausschank unzulässig zu beanstanden" volle Berechtigung habe und festzuhalten sei. (In der 10. Vers. der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie wurde der Vergährungsgrad eines Bieres auf 44 % — ohne Rücksicht auf Maltosegehalt — herabgesetzt.)

B. Fischer [3]) fand zahlreiche Proben Bier mehr oder weniger *kupferhaltig*; die Ursache davon ist nicht sowohl im Brauprocess, sondern vielmehr in der kellermässigen Behandlung, insonderheit in der Verwendung kupferner Geräthschaften, namentlich von ungeeigneten Bierdruckapparaten zu suchen. Von 61 Proben erwiesen sich 15 als kupferhaltig.

Ueber die *Anzahl der Hefezellen im Biere*, die nicht nur vom hygienischen, sondern auch vom technischen Standpuncte von grossem Interesse ist, macht v. Höhnel [4]) Mittheilungen. Derselbe untersuchte nach einer besonderen Methode, welche eine genaue Zählung der Hefezellen gestattet, zwei Sorten Bier, und zwar sogenanntes Lagerbier und Schank- oder Abzugbier. Das Schankbier war deutlich „staubig", aber nicht trüb, und ergab pro Liter mindestens 132 Millionen Hefezellen. Diese waren zumeist vereinzelt und offenbar (nach ihrer mikroskopischen Beschaffenheit zu urtheilen) in lebendem Zustande. Viele zeigten kleine Tochterzellen. Das Lagerbier hingegen war fast klar und zeigte nur etwa 12 Millionen Hefezellen pro Liter. Etwa die Hälfte derselben war sehr klein und nicht mit absoluter Sicherheit als Hefe zu erkennen, und nur 3 bis 4 machten in jedem Kubikmillimeter den Eindruck von lebenden Hefezellen. Gewöhn-

1) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1891, 113. 2) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 391. 3) Jahresb. d. chem. Unters.-Anstalt der Stadt Breslau 1891, 11. 4) Central-Org. f. Warenk. u. Technol. 1891, 147.

lich war der Inhalt derselben stark contrahirt und glänzend. Es scheint daher die Hefe im Schankbier lebend und die im Lagerbiere zum grössten Theile todt zu sein. Sicher ist es, dass die Hefe im ersteren ganz anders aussieht als im letzteren.

Zum *Nachweis von Antiseptica im Biere* bedient sich H. Elion[1]) der Gährung bezw. der Hefe. Findet nämlich in einem Biere keine Hefeentwicklung statt, so können drei Ursachen dieses veranlassen: das Fehlen gährungsfähigen Zuckers; eine ungenügende Menge Hefenährstoffe; die Beimengung antiseptischer Mittel. Tritt nun bei Zusatz von Zucker und Nährstoffen keine Gährung bezw. Hefeentwicklung ein, so kann nur die letzte Ursache wirksam sein.

Bier oder Bierwürze liefert mit einer in grossem Ueberschusse angewendeten Lösung von Jod in Jodkalium nach kurzem Stehen prachtvoll kantharidengrüne Krystallnadeln, welche J. Kjeldahl[2]) als ein Polyjodid des *Cholins* erkannt hat. Derselbe isolierte das Cholin aus der Bierwürze, indem er letztere bis zur Hälfte eindampfte, nach dem Abkühlen mit überschüssiger Kalkmilch und unmittelbar darauf mit 1 bis 2 Vol. Weingeist versetzte, wobei beinahe alle anwesenden Kohlehydrate gefällt wurden. Das Filtrat wurde schwach mit Schwefelsäure angesäuert, mit Baryumcarbonat versetzt, auf dem Wasserbade bis zur Entfernung allen Weingeistes eingedampft und von neuem filtrirt. Aus dem Filtrat wurde dann das Cholin durch Jod-Jodkaliumlösung gefällt, durch Behandlung mit Chlorsilber in das Chlorid übergeführt u. s. w. Kjeldahl fand ferner, dass im Bier dieselbe Menge Cholin enthalten ist, wie in der Bierwürze.

Analysen von zwei Sorten Brauerpech; von H. Kämmerer[3]). Dieselben enthielten 0,59 u. 0,51 % Bleichromat (Chromgelb).

Wein.

Die diesjährige Veröffentlichung der Commission für eine *Weinstatistik für Deutschland*[4]) umfasst Untersuchungsergebnisse aus den Weinbaubezirken: Rheinhessen, Rheingau (einschl. Maingau), Mosel- und Saargebiet, Rheinpfalz, Würtemberg, Unterfranken, Sachsen-Thüringen und Elsass-Lothringen. — Die in Colmar (1891) versammelten Bearbeiter einer Weinstatistik für Deutschland sahen sich veranlasst, auf Grund der bisherigen Erfahrungen folgende Erklärung abzugeben, welche allen berechtigten Ansprüchen an eine rationelle Weinverbesserung genügend Rechnung trägt: 1. Der Erlass eines besonderen Gesetzes für den Verkehr mit Wein ist dringend erforderlich; 2. Ein Wein ist nur dann im Sinne des Reichsgesetzes betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 14. Mai 1879 vom chemischen Standpuncte aus zu beanstanden

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, 241.
2) Chem. Ztg. 1891, Rep. 237. 3) Allg. Br. u. Hopf.-Ztg. 31. 2037.
4) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1891, 533.

bezw. als abnorm zu bezeichnen, wenn er den bereits im Jahre 1884 von der im Reichsgesundheitsamte versammelten Commission aufgestellten Grenzwerthen für die einzelnen Weinbestandtheile nicht entspricht.

Beschlüsse der 10. Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie 1891 betr. den Verkehr mit Wein[1]). Mayrhofer schlug folgende Resolutionen zur Annahme vor: „Den Beschlüssen, welche die in Colmar versammelten Bearbeiter der Weinstatistik für Deutschland auf Grund 5jähriger Erfahrung gefasst haben und welche den berechtigten Ansprüchen einer rationellen Weinverbesserung genügend Rechnung tragen, stimmt die 10. Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie zu und erklärt: 1. Der Erlass eines besonderen Gesetzes für den Verkehr mit Wein ist dringend erforderlich. 2. Ein Wein ist nur dann im Sinne des Reichsgesetzes betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 14. Mai 1879, vom chemischen Standpuncte aus zu beanstanden bezw. als abnorm zu bezeichnen, wenn er den bereits im Jahre 1884 von der im Reichsgesundheitsamt versammelten Commission aufgestellten Grenzzahlen für die einzelnen Weinbestandtheile nicht entspricht.

Revision der Beschlüsse des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker über die Analyse und Beurtheilung des Weins[2]).

Die Frage: *Welche Grundsätze sollen bei der chemischen Untersuchung und Begutachtung der Weine allgemein als Richtschnur dienen?* ist auf dem internationalen land- und forstwirthschaftlichen Congresse in Wien auf Grund der beiden im Druck vorliegenden Referate von W. Fresenius und B. Haas durch Annahme einer Reihe von Beschlüssen beantwortet worden [3]).

Auf der Versammlung von Nahrungsmittelchemikern und Mikroskopikern[4]) in Wien wurden auf Antrag von Haas die folgenden Anträge angenommen:

1. Zur Vermeidung von Differenzen in den Resultaten sollen bei der Untersuchung des Weines möglichst einheitliche Methoden angewendet werden.
2. Um irrthümlichen Beanstandungen vorzubeugen, sollen bei der Beurtheilung der Weine bestimmte Normen als Richtschnur dienen.
3. Bezüglich der Wahl der Untersuchungsmethoden und der der Befolgung bestimmter Normen sollen im Allgemeinen die vom internationalen landwirthschaftlichen und forstwirthschaftlichen Congress in Wien angenommenen Grundsätze Geltung haben.

Das Gesetz betreffend das *Gypsen der Weine in Italien*[5]) wurde am 3. Aug. 1890 erlassen. Nach einer jüngsten Einschärfung des Ministers des Innern wird genaue Befolgung des Gesetzes verlangt und die Forderung gestellt, dass kein Wein — mit

1) Bericht über die 10. Versammlung jener Vereinigung 1891, 125. C. W. Kreidel's Verlag Wiesbaden 1892. 2) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 449. 3) Zeitschr. f. anal. Chemie 1891, 499.
4) Zeitschr. f. Nahrungsm. Unters. u. Hygiene 1891, 343.
5) Weinbau 1891. Nro. 41.

Ausnahme des Marsala etc. — mehr als 2 g Kaliumsulfat im Liter enthält.

Romegialli hat vorgeschlagen, das *Entgypsen des Weines* durch Strontiumtartrat vorzunehmen. B. Balli[1]) bemerkt dazu, dass die Schwefelsäure entweder in Form von Monokaliumsulfat im Weine enthalten ist, dann würde der Vorgang im Sinne folgender Gleichung vor sich gehen: $KaHSO_4 + SrC_4H_4O_6 = SrSO_4 + KaHC_4H_4O_6$, wobei die Zusammensetzung des Weines annähernd gleich bliebe, oder sie ist als Dikaliumsulfat anwesend, dann würde sich normales Kaliumtartrat bilden, das sich weiterhin mit freier Weinsäure in Weinstein umsetzt und den Wein ärmer an Weinsäure macht. Balli hält es deshalb für richtiger eine molekulare Mischung von Weinsäure und Aetz-Strontian zu verwenden.

Ersatz des Gypsens der Weine durch Anwendung von Zuckerkalk (auf 1 Hektoliter Most 100—300 g, in den meisten Fällen genügen 150 g) empfehlen Casthelaz und Bruère[2]).

Ueber eine rasche Bestimmung des Chlornatriums im Wein; von J. Gondoin[3]). Als Indicator benutzt Verfasser ein mit Kaliumchromatlösung getränktes Papier, welches er durch Bestreichen von Filtrirpapier mit einer 10 %igen Kaliumchromatlösung darstellt und in gelbbraunen Gläsern aufbewahrt, um die Bildung von Kaliumdichromat zu verhüten. Zur Titration wird eine Lösung von 7,25 g Silbernitrat auf 1 Liter, von der also 4 cc 0,01 g Chlor, d. h. 1 g NaCl im Liter Wein entsprechen, benutzt. Man lässt 4 cc dieser Lösung in 10 cc des zu prüfenden Weines einträufeln, mischt rasch mit einem Glasstab und bringt 1 Tropfen des so behandelten Weines auf Kaliumchromatpapier. Erscheint dann in der Mitte des gräulich-rosafarbenen Weinfleckens ein ziegelrother Fleck von Chromsilber, so ist Silbernitrat im Ueberschuss und folglich weniger als 1 g Natriumchlorid im Weine enthalten, im anderen Falle mehr wie 1 g.

Zur *Prüfung von Wein auf Gehalt an schwefliger Säure* benutzt Alfr. Bertschinger[4]) das von Wartha angegebene, von Bertschinger etwas modificirte jodometrische Bestimmungsverfahren und nur bei bedeutenderem Gehalt, welcher zur Beanstandung des betr. Weines Anlass giebt, wird die Haas'sche Methode nachher ebenfalls durchgeführt. Apparat und Destillationsweise sind bei dem Wartha'schen Verfahren im Wesentlichen die gleichen wie bei der Haas'schen Methode (Borgmann, Analyse des Weins 1884, 92). Bertschinger pflegt einen Liebig'schen Kühler einzuschalten und statt des Kohlensäurestromes Luft durchzusaugen. Die Peligot'sche Röhre, welche sehr geräumig sein muss, wird nicht mit titrirter Jodlösung, sondern mit (etwa 80 cc) einer concentrirten Natriumbicarbonatlösung beschickt. Der Destillation werden 100 cc Wein mit einigen Tropfen Phosphor-

1) Chem. Ztg. 1891. 378. 2) d. Schweiz. Wochenschr. f Ph. 1891, 146.
3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1891, XXIV. 8.
4) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 432.

säure unterworfen; wenn der Wein stark schäumt, kann man ohne Beeinflussung des Resultats auch etwas Tannin zugeben. Nachdem etwas mehr als die Hälfte des Weins übergegangen, wird die Destillation beendet, der Inhalt der Peligot'schen Röhre in ein Becherglas gebracht und mit $^1/_{100}$ Jodlösung titrirt unter Zusatz von etwas Stärkekleister als Indicator. Die Jodlösung wird für jede Serie von Bestimmungen frisch eingestellt auf eine $^1/_{10}$ Arsenlösung (4,95 g arsenige Säure und 30 g Natriumcarbonat auf 1 Liter); zur Oxydation von 5 cc dieser Lösung sollen 50 cc der ersteren erforderlich sein. 1 cc $^1/_{100}$ Jodlösung entspricht 0,00032 g SO_2. — Diese Methode giebt regelmässig 1—3 mg pro Liter Wein mehr schweflige Säure als die genauere gewichtsanalytische Bestimmung, was wohl daher rühren mag, dass bei der Destillation der Weine ausser der schwefligen Säure geringe Mengen anderer Stoffe, welche auf Jod in gleicher Weise einwirken, übergehen. Immerhin ist dieses Verfahren zur approximativen Vorbestimmung und wegen der geringen Inanspruchnahme von Mühe und Zeit gewiss empfehlenswerth.

Zur *volumetrischen Bestimmung des Glycerins im Weine* haben V. Oliveri und M. Spica [1]) folgende Methode ausgearbeitet: Man dampft 10—15 cc Wein im Wasserbade ab, unter zeitweiligem Zusatz von destillirtem Wasser, bis zur Entfernung des Alkohols, fällt mit einer Lösung von essigsaurem Blei, filtrirt, trennt den Bleiüberschuss mit Natriumcarbonat, filtrirt von Neuem und wäscht den Niederschlag sehr gut. Die vereinigten Lösungen lässt man auf 15—20 cc abdampfen, destillirt die Flüssigkeit aus einer kleinen Retorte, die mit dem Liebig'schen Kühler verbunden ist, während das Sammelgefäss dieses Apparates mit einer Bunsen'schen Pumpe communicirt, um einen luftleeren Raum herzustellen. Die Retorte erhitzt man im Luftbade bei 200°. Nach beendeter Destillation lässt man den Apparat abkühlen, giebt in die Retorte 5 cc destill. Wasser und destillirt von Neuem zur Gewinnung der letzten Spuren Glycerin. Das Destillationsproduct, die Waschwässer des Retortenhalses, des Kühlers und des Collectors werden sorgfältig in ein kleines Becherglas gegeben und 5 cc Schwefelsäure zugesetzt. Man erhitzt auf 100° und lässt $^1/_{10}$-Normal-Kaliumpermanganatlösung bis zur Rosafärbung einfliessen; zuletzt wird der Ueberschuss derselben mit $^1/_{10}$-Oxalsäurelösung zurücktitrirt. Zur Oxydation von 1 g Glycerin ist 0,6956 g Sauerstoff nothwendig, was mit 86,95 cc der $^1/_{10}$-Kaliumpermanganatlösung correspondirt.

Nach Vorgang von M. Girard bestimmt Fr. Seiler [2]) den *Gesamtsäuregehalt in nicht entfärbten Weinen* durch Titration mit $^1/_{10}$ N-Alkali unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator. Die Ausführung des Verfahrens ist folgende: 1 cc des zu untersuchenden Weines wird mit 100 cc Wasser und einigen Tropfen

1) Zeitschr. f. Nahr. u. Hyg. 1891, 141.
2) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 178.

Phenolphthaleïn versetzt und mit $^1/_{10}$ N-Natron vorsichtig titrirt. Trotz der grossen Verdünnung des Weines ist seine Farbe noch sehr wohl sichtbar und dient zugleich als Indicator: so lange nämlich während der Titration freie Säure zugegen ist, erscheint die Farbe des Reactionsgemisches rosenroth und geht in Bläulichgrün über, wenn die freie Säure gesättigt ist; das Bläulichgrün wird in demselben Maasse schwächer, als die sauren Salze neutralisirt werden, und schliesslich erscheint die Flüssigkeit vollständig farblos, ein Zeichen, dass eine genaue Neutralisation eingetreten ist; fügt man dann noch einen Tropfen der Alkalilösung hinzu, so tritt die Phenolphthaleïnfarbe sehr scharf hervor.

Recherche des acides minéraux libres dans les vins; par M. F. Jean[1]).

Zur Bestimmung von Citronensäure im Wein; von A. Klinger und A. Bujard[2]). Ein Wein nach dem von Nessler und Barth angegebenen Verfahren (Z. f. anal. Chem. 21, 61) auf Citronensäure geprüft, gab einen Niederschlag, welcher als citronensaurer Kalk angesprochen werden musste. Zur Sicherheit auf seine Identität geprüft, durch Kochen mit einer genügenden Menge Chlorammonium und wenig Ammoniak, stellte es sich heraus, dass der Niederschlag kein citronensaurer Kalk, sondern äpfelsaurer Kalk war. Die Verfasser empfehlen nun folgenden Weg zur Abscheidung des citronensauren Kalkes: Mindestens 250 cc Wein werden nahezu auf $^1/_3$ eingedampft und die mit essigsaurem Kali versetzte, stark mit Essigsäure angesäuerte Flüssigkeit zur Abscheidung der Weinsäure mit dem doppelten Volumen starken Alkohols vermischt. Nach etwa 24 Stunden wird abfiltrirt, und der Rückstand mit einigen Cubikcentimetern verdünnten Weingeistes nachgespült, um etwa ausgeschiedene Spuren von citronensaurem Kalium wieder in Lösung zu bringen. Das Filtrat wird sodann mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und hierauf mit H_2S zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelblei wird sodann ziemlich weit eingedampft, mit sehr verdünnter Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction versetzt und nach einigen Stunden vom Niederschlag abfiltrirt. Das mit etwas Essigsäure angesäuerte Filtrat wird nun zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit heissem Wasser, unter Zusatz von wenig Salzsäure, aufgenommen, sodann noch etwas Chlorammonium zugefügt, mit Ammoniak schwach übersättigt und anhaltend gekocht. Entsteht jetzt ein Niederschlag, so kann er nur von citronensaurem Kalk herrühren.

Zum *Nachweis der Salicylsäure im Wein;* von L. Medicus[3]). Die Veranlassung zu den Untersuchungen gab die überraschende Thatsache, dass viele zweifellos reine Weine eine Salicylsäure-

---

1) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 164.
2) Zeitschr. f. anal. Chem. 1891, 515.
3) Ber. über die IX. Versamml. bayerischer Chemiker 1890, 42.

reaction gaben. Der Nachweis wurde nach der Methode von Röse geführt mit der Abänderung, dass der Alkohol-Petrolätherauszug fast ganz verdunstet bezw. abdestillirt wurde, worauf der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung versetzt wurde. — Die Ursache der Salicylsäurereaction, welche unzweifelhaft reine Weine gaben, wurde zuerst darin gesucht, dass aus dem Holze der Fässer ein Stoff aufgenommen wurde, welcher die Reactionen der Weine lieferte. Verschiedene daraufhin untersuchte Holzarten zeigten aber, dass diese Vermuthung unbegründet war. Dagegen gab der Verdunstungsrückstand der Aether-Petroläther-Ausschüttelungen von Traubenkämmen sehr starke Salicylsäurereaction, bei Hülsen und Kernen sowie bei selbst vergohrenem Traubensafte konnte sie nicht erhalten werden. Ebenso erwies auch ein anderer Versuch, dass in den Kämmen ein Stoff enthalten sei, welcher mit Eisenchlorid eine violette Färbung lieferte. Letztere trat besonders stark ein bei jungen Rothweinen, bei deren Herstellung der Traubensaft längere Zeit mit den Beerenstielchen in Berührung geblieben war. Es gelang Verf., aus grösseren Mengen (etwa 10 kg) Traubenkämmen 0,5 g einer Substanz zu isoliren, welche zwar noch nicht als identisch mit Salicylsäure erkannt wurde, jedoch sehr grosse Aehnlichkeit mit dieser besitzt. Mit dieser Substanz wird man beim Salicylsäurenachweis im Weine zu rechnen haben. Man soll nicht mehr als 50 cc Wein zur Ausschüttelung verwenden und soll den Verdampfungsrückstand von der Ausschüttelung mit Aether-Petroleum mit mindestens 10 cc Wasser versetzen. Bei Weissweinen ist eine zweite Ausschüttelung mit Aether-Petrolaether nicht nöthig, bei Rothweinen und sonst stark gerbstoffreichen Weinen dagegen in vielen Fällen nicht zu umgehen, wenn eine Salicylsäurereaction überhaupt beobachtet werden soll. Nach dieser Methode gelang es nie, in Rothweinen und petiotisirten Weinen, letztere nur einmal ausgeschüttelt, die vier Tage mit den Kämmen eine stürmische Gährung durchgemacht hatten, eine Reaction zu erhalten.

Röttger[1]) theilt mit, dass die Identificirung der in den Traubenkämmen enthaltenen, die Salicylsäurereaction gebenden Substanz noch nicht erfolgt ist. Röttger hat nun eine Menge Beeren mit 12 % Stärkezuckerzusatz vergähren lassen, konnte aber in dem Gährproduct keine die Salicylsäurereaction gebende Substanz nachweisen. Auffallend war die sehr geringe Menge schwer vergährbarer Substanz in dem verwendeten Stärkezucker. Die directe Polarisation des Gährproductes ergab nur 0,6° W., wogegen Neubauer früher in Gährproducten aus verschiedenen 10 %igen Stärkelösungen eine Rechtsdrehung von 3,4 bis 4,8° W. beobachtete. — Fresenius[1]) bemerkt — und Röttger bestätigt dies —, dass Stärkezucker entgegen der bisherigen Ansicht, durch Presshefe völlig vergohren wird.

1) Ber. üb. die X. Vers. bayerischer Vertreter angew. Chemie 1891, 37 u. 38.

Behufs *Entfärbung auch stark gefärbter Rothweine* für die polarimetrischen Untersuchungen und für die Fehling-Soxhlet'sche Zuckerbestimmung empfiehlt A. Bornträger[1]) folgendes bewährte Verfahren: Der Wein wird kalt mit Kali- oder Natronlauge ganz genau neutralisirt, dann auf dem Wasserbade zur Hälfte eingedampft, wobei keine alkalische Reaction auftreten darf, dann in einen Messkolben übergespült und nach dem Erkalten mit mässigen Mengen Bleiessigs ausgefällt, hierauf auf sein ursprüngliches Volumen verdünnt und durch ein trockenes Filter filtrirt. Das Filtrat muss eine neutrale oder schwach saure, nicht alkalische Reaction zeigen; es ist nach entsprechender Verdünnung sofort für die Titrirung nach Fehling-Soxhlet und nach eintägigem Stehenlassen auch für die polarimetrische Untersuchung geeignet.

Zur *Analyse des Zuckers und des Tannins im Wein;* von Röttger[2]). Nach J. H. Vogel ist vor der Ausführung der Zuckerbestimmung sowohl in Weiss- wie in Rothweinen jedenfalls eine vorhergehende Behandlung nothwendig, welche die Entfernung von Farbstoff und etwa vorhandenem Tannin bewirkt. Wird zu diesem Zwecke gereinigte pulverisirte Thierkohle gewählt, so genügen für 200 cc Wein bei Weissweinen 25 g Kohle bei ¼-stündiger Einwirkung, bei Rothweinen die doppelte Menge Kohle bei ¼—1 stündiger Einwirkung der letzteren, je nach der vorhandenen Menge Farbstoff. Nur bei abnorm tief gefärbten Rothweinen ist die Einwirkungsdauer der Kohle zu verlängern. Die dabei stattfindende Absorption des Zuckers beträgt im ungünstigsten Falle 0,03%. — Röttger hat diese Angaben nachgeprüft und die Resultate der Versuche zur Prüfung des Aufsaugevermögens der Thierkohle für Traubenzucker wie folgt zusammengestellt:

1. Versuche Vogel's:

Kohle auf 200 cc Zuckerlösung	Einwirkungsdauer	Absorbirte Menge Zucker in einer 0,538 %igen Lösung	Absorbirte Menge Zucker in einer 0,252 %igen Lösung
50 g	¼ Stde.	0,0300 %	0,0254 %
100 g	¼ Stde.	0,0526 „	0,0416 „
120 g	¼ Stde.	0,0616 „	0,0490 „
50 g	1 Stde.	0,0328 „	0,0304 „
50 g	20 Stdn.	0,0316 „	0,0318 „

2. Röttger's Versuche:

Kohle auf 200 cc Zuckerlösung	Einwirkungsdauer	Absorbirte Menge Zucker aus einer 0,561 %igen Lösung	Absorbirte Menge Zucker aus einer 0,280 %igen Lösung
50 g	¼ Stde.	0,478 %	0,244 %
100 g	¼ Stde.	0,527 „	—
50 g	16 Stdn.	0,483 „	0,246 „

Die Versuche zur Feststellung der Reductionsfähigkeit von Fehling'scher Lösung durch Tannin ergaben:

Nach Vogel:

Digestion von 200 cc einer 0,1 %igen Tanninlösung mit 50 g Kohle ¼ Stde.
(= 0,091 % Z.) — keine Reduction.
„ „ „ „ „ „ „ 25 g Kohle ¼ Stde.
— Spuren.
„ „ „ „ 0,2 „ „ „ 50 g Kohle ¼ Stde.
— Reduction = 0,0067 % Z.

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, 340.
2) Bericht über die 10. Vers. bayer. Chemiker 1891, 34.

Nach Röttger:

Schütteln von 200 cc einer 0,2%igen Tanninlösung mit 40 g Kohle 1/4 Stde. (= 0,1062% Z.) — keine Reduction.
" " " " " " " 20 g Kohle 1/4 Stde. — keine Reduction.
" " " " " " , 10 g Kohle 1/4 Stde. — keine Reduction.
" " " " " " " 4 g Kohle 1/4 Stde. — Reduction = 0,008% Z.
" " " " 0,1 " " mit 2 g Kohle 1/4 Stde. — geringe Reduction.
" " " " 0,05 " " mit 2 g Kohle 1/4 Stde. — keine Reduction.

Bei *Bestimmung von Traubenzucker* ersetzt Rossel[1]) in der Fehling'schen Lösung die Weinsäure durch acroleïnfreies Glycerin, wodurch das Reagens unbegrenzt haltbar werden soll. Man löst 34,56 g Kupfersulfat in Wasser, fügt 150 g Glycerin und eine Lösung von 130 g KaOH in Wasser und bringt das Ganze auf 1 Liter.

Zur *Frage der Vergährbarkeit von Dextrinen;* von L. Medicus und C. Immerheiser[2]). Die Verfasser hatten einige Weine wegen Zusatz von Kartoffelzucker beanstandet; dieselben Weine wurden von anderer Seite nicht beanstandet, da ihre völlige Vergährbarkeit durch Presshefe beobachtet wurde. Bei nochmaliger Untersuchung derselben Weine fanden Medicus und Immerheiser, dass thatsächlich die Rechtsdrehung dieser Weine durch weitere Gährung unter Hefezusatz zum Verschwinden gebracht wurde; weitere Versuche lehrten andererseits aber auch, dass die Annahme der Unvergährbarkeit der Dextrine des rohen Kartoffelzuckers unhaltbar ist; eine völlige Vergährung derselben gelingt, wenn eine genügende Menge kräftiger Presshefe des öfteren erneuert und bei einer der Gährung günstigsten Temperatur zur Anwendung kommt (s. oben). Da das Verhalten der Weine gegen Fehling'sche Lösung vor und nach der Inversion und nach der Dextrinverzuckerung zeigte, dass die Rechtsdrehung durch Dextrine und nicht, wie von anderer Seite behauptet wurde, durch eine „schwer vergährbare Dextrose der Trauben" verursacht war, so lag für die Verfasser, nachdem die Vergährbarkeit der Dextrine dse Kartoffelzuckers ebenfalls bewiesen, kein Grund vor, von ihrem ersten Gutachten abzugehen.

Zur *Kenntniss der kartoffelzuckerhaltigen Weine;* von W. Fresenius[3]). Dessen Beobachtungen lassen sich dahin zusammenfassen: 1. Die sogen. unvergährbaren Bestandtheile des käuflichen Kartoffelzuckers sind durch Presshefe völlig vergährbar, während sie gegen Bierhefe widerstandsfähig sind; 2. Diese „unvergährbaren" Stoffe können durch die Einwirkung des Kahnpilzes völlig zerstört werden und somit aus dem Weine verschwinden.

1) Chem. Ztg. 1891, No. 101. 2) Zeitschr. f. anal. Chemie 1891, 665.
3) ebenda 669.

Um den *färbenden Bestandtheil der natürlichen Weine zu extrahiren*, bedient sich M. L. Hougounenq[1]) des Roos'schen Reagens, einer Lösung, die erhalten wird, wenn man $^1/_{10}$ Weinsäure mit einem kleinen Ueberschuss von Ammoniak sättigt und hierzu neutrales essigsaures Blei zufügt, bis der Bleiniederschlag sich nicht mehr löst. Man läst absitzen, filtrirt und giesst dann die klare Lösung in den Wein, der durch Ammoniak neutralisirt ist, so lange ein Niederschlag eintritt. Dieser wird gesammelt, gewaschen und mit wenig 80 %ig. Alkohol aufgenommen. Dann fügt man verdünnte Schwefelsäure (15 % ungefähr) tropfenweise hinzu, einen Ueberschuss vermeidend. Die Flüssigkeit nimmt sofort eine intensive rothe Farbe an, während Bleisulfat sich ausscheidet; man trennt es durch ein Filter, nachdem man einige Stunden hat absitzen lassen. In dem prächtig gefärbten alkoholischen Filtrat wird das 20-fache seines Volumens reines Wasser hinzugefügt. Fast der gesammte Farbstoff schlägt sich sofort nieder, er wird gesammelt, gewaschen und bei niedriger Temperatur getrocknet. Um ihn zu reinigen, würde es genügen, ihn nochmals in Alkohol aufzunehmen und die Lösung über Schwefelsäure in der Luftleere zu verdampfen. Den färbenden Bestandtheil eines verdächtigen Weines kann man so schnell isoliren und die Untersuchung des Farbstoffes erleichtern. Vor dem Verfahren von A. Glenard, der mit beträchtlichen Mengen reinen Aethers arbeitet, hat das neue Verfahren den Vorzug der Billigkeit und Schnelligkeit, mit der man zum Ziele gelangt.

Das *Chromoenoskop von Chanel*, welches die Prüfung des Rothweinfarbstoffes auf Echtheit bezweckt, wurde sehr abfällig beurtheilt[2]). Der Apparat und die Proben halten nicht, was in der Gebrauchsanweisung pomphafter Weise versprochen wird. Der Verkaufspreis des Apparates aber und die Neufüllung der Gefässe A und B mit je 5 Frc. stehen in keinem Verhältniss zu dem wirklichen Werth, welcher nur wenige Pfennige beträgt.

Kritische Bemerkungen über die Bestimmung des Gerbstoffes im Wein durch ammoniakalisches Bleiacetotartrat. Wie Nicolle[3]) gefunden hat, wird durch das Reagens nicht nur die Gerbsäure, sondern auch die Phosphorsäure ausgefällt und werden stets ungenaue Resultate erhalten, zumal vom Süden Frankreichs aus sehr viel phosphatirte, anstatt der gegypsten Weine, in den Handel gebracht werden.

Analysen von Bordeaux-Rothweinen gleicher Herkunft und Behandlung aber verschiedener Jahrgänge theilte Alfr. Bertschinger[4]) mit.

E. Niederhäuser[5]) theilt die Resultate der Analysen einer Anzahl unzweifelhaft reiner *italienischer Weine* mit; der Glycerin-

1) Bull. de la Societé chimiq. de Paris, 1891, 3. série. Tome VI. No. 2, 89.
2) Pharm. Ztg. 1891, 502. 3) durch Chem. Ztg. 1891. No. 73.
4) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 416.
5) Pharm. Centralh. 1891, 15.

gehalt von Süssweinen wurde der unzuverlässigen Methode wegen nicht bestimmt; die Bestimmung des Farb- und Gerbstoffgehaltes unterblieb, als zwecklos, bei Süssweinen gleichfalls. Bezüglich des Gehaltes an flüchtigen Säuren weist Verfasser darauf hin, dass die von ihm ermittelten hohen Zahlen im Widerspruch stehen mit den von der „Commission für Weinstatistik" aufgestellten Grenzwerthen für flüchtige Säuren in Roth- und Weissweinen und warnt davor, bei der Aufstellung solcher Grenzwerthe einseitig vorzugehen. Die italienischen Weine, die Verfasser untersuchte, zeigten trotz des relativ hohen Gehaltes an flüchtigen Säuren weder den Geruch noch den Geschmack des Essigstichs. Das Resultat der Untersuchungen des Verfassers ist in einer Tabelle zusammengestellt; erwähnt mag noch werden, dass Verfasser in den italienischen Weinen nach der von M. Ripper angegebenen Methode Borsäure nachweisen konnte.

Analysen von 1891er Mosten des Rheingaus theilt Kulisch[1]) mit.

Untersuchungen zahlreicher portugiesischer Weine theilt J. H. Vogel[2]) mit.

Feigenwein wird nach Mittheilungen von E. Pfeiffer[3]) gegenwärtig in Algier in grossen Mengen gewonnen, vorzugsweise aus Kleinasiatischen Feigen wegen ihrer Billigkeit und ihres Reichthums an Zucker. Mit durch Weinsäure angesäuertem, lauwarmem Wasser eingeweicht, gehen dieselben sehr rasch in weinige Gährung über und geben ein dem Traubenwein ganz ähnliches Getränk. Während aber in letzterem im Liter nur wenige Decigramm Mannit enthalten sind, steigt dessen Gehalt im Feigenwein auf 6 bis 8 g im Liter, so dass letzterer beim Eindampfen zur Sirupdicke zu ein er krystallinischen Masse erstarrt.

P. Carles[4]) hat einen solchen Feigenwein analysirt und darin 8,3 % Alkohol, 3 % Glycerin und 0,32 % Weinsäure gefunden. Am besten erkennt man ihn dadurch, dass beim Eindampfen zur Sirupsconsistenz im Laufe von 24 Stunden Mannit auskrystallisirt. Der Feigenwein enthält nach Carles' Untersuchungen im Liter 6 g Mannit. Carles konnte den Verschnitt mit der Hälfte oder selbst ein Viertel Feigenwein an dem Gehalte an Mannit erkennen.

J. H. Vogel[5]) hält die *Feige* für eine zur *Weinbereitung* geeignete Frucht und beschreibt die Gewinnung des von ihm in Portugal hergestellten Feigenweines. Die Analyse des Weines gab folgende Zahlen: Spec. Gew. 1,020; Alkohol 4,20; Säure 0,50; Asche 0,59; Extract 6,92; Phosphorsäure 0,05.

Niederländischer Heidelbeerwein. Der durch die Firma J. Zwaardemaker C.zn in Amsterdam in den Handel gebrachte Wein ist vollkommen klar, hat eine dunkelrothe Farbe und einen

1) Weinb. 1891, 48. 2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891. No. 16.
3) Apoth. Ztg. 1891, VI, 371.
4) Journ. de Ph. et de Ch. 1891, II, 537 durch Pharm. Ztg. 1891, 507.
5) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 642.

angenehmen, etwas süssen Geschmack. 100 cc des Weines enthalten nach J. Forster[1]) 10,8 g Extrakt, 5,4 g Alkohol, 7,7 g Zucker, 0,9 g Säure (berechnet als Weinsteinsäure), 0,19 g Asche und 1,1 g Gerbsäure und Farbstoff. 85 % des Zuckers reducirt die Fehling'sche Lösung, die übrigen 15 % reduciren diese Lösung nur nach Invertirung mit Oxalsäure. Antiseptische Stoffe (Salicylsäure und Borsäure) sind abwesend, fremde Farbstoffe (Fuchsin etc.) ebenso. Der Wein ist steril, er enthält keine Bakterien und keine Hefe. Flüchtige Säuren (z. B. Essigsäure) sind abwesend. Der Amsterdam'sche Wein enthält viel Extract und Zucker und wenig Alkohol. (Der Frankfurter Heidelbeerwein vom Jahre 1883 enthält nach einer Analyse von Pettenkofer 2,87 g Extract, 10,56 g Alkohol und 0,62 g Zucker in 100 cc des Weines.) Der Amsterdam'sche Wein kann längere Zeit selbst in ungünstigen Umständen aufgehoben werden und stimmt durch seinen Gehalt an Gerbsäure, Farbstoffen und organischen Säuren mit den guten, aus Trauben bereiteten Rothweinen überein.

Johannisbeerwein und Obstwein. E. Reichardt[2]) theilt die Analysen von rothem und weissem Johannisbeerwein mit. Das spec. Gewicht beider Weinsorten war wenig verschieden: Weisswein bei 13° C. 1,0169; Rothwein bei 17° C. = 1,022 und 1,0205. Die Analysen wurden nach dem von Bergmann angegebenen Verfahren ausgeführt; die Resultate sind in beistehender Tabelle geordnet.

In 100 Theilen	Weisser Wein		Rother Wein	
Alkohol (Gewichtsproc.)	13,07	13,11	13,48	13,23
Gesammtsäure	1,06	—	9,982	1,073!
Davon flüchtig	0,06	—	0,091	—
Extract	9,88	—	10,32	10,39
Zucker	7,07	6,60	6,96	6,61
Glycerin	0,645	0,641	0,562	0,508
Asche	0,218	0,202	0,231	0,220
Schwefelsäure	0,01	—	0,017	—
Alkalien	0,128	0,123	0,184	0,182
Chlor	—	—	0,006	—
Phosphorsäure	0,009	—	0,007	—
Kalk	0,025	0,018	0,021	0,023
Talkerde	0,007	0,006	0,004	0,004

Fremde Farbstoffe waren nicht zugegen Im Weisswein wurden auch die Säuren näher bestimmt. Die Gesammtsäure betrug 0,982 bis 1,073. Flüchtige Säuren = 0,065 (auf Essigsäure berechnet); Weinsteinsäure = 0,642; Aepfelsäure = 0,268; Weinstein = 0,479. Die vorstehend mitgetheilten Analysen der

1) Weekblad v. h. Nederl. Tijdschr. v. Geneeskunde 1891, 2, 496.
2) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. u. Hyg. 1891, 5, 21.

Johannisbeerweine stimmen mit den bis jetzt veröffentlichten sehr gut überein. Verfasser weist darauf hin, dass diese Obstweine (namentlich auch Stachelbeerwein) ihres hohen Weingeist- und Zuckergehaltes wegen zur künstlichen Bereitung von Traubenweinen, die häufig ihre Blume durch die Fruchtweine erhalten, benutzt werden. Um den Fruchtweinen eine allgemeinere Verbreitung zu sichern, hält Verfasser es für zweckmässig, von der Bereitung der Süssweine — erhalten durch Zusatz von Rohrzucker zu dem unvergohrenen Moste — zu der gewöhnlicher Triebweine überzugehen, indem man den ausgepressten Saft der Früchte mit Wasser bis zu einem Säuregehalt von 0,5 bis 0,6 % verdünnt und Zucker bis zu 20 % zufügt. Man würde auf diese Weise einen sehr angenehm schmeckenden und billigen Obstwein herstellen können und den Fruchtweinen eine grössere Verbreitung sichern.

Ueber *Medicinalweine* hielt A. Hilger[1]) auf der 2. Wanderversammlung bayerischer Apotheker in Regensburg (1891) einen Vortrag. Nach Besprechung der verschiedenen als Medicinalweine in Betracht kommenden Producte und deren Herkunft (südliches Europa, Asien und Afrika), Bereitung und Bestandtheile folgen Mittheilungen über die Beurtheilung der Weine. Verf. unterscheidet zwischen Medicinalweinen im engeren Sinne, welche nur zur Herstellung von Arzneien (Vina des Arzneibuches) verwendet werden und sich dadurch bei der Beurtheilung dem Nahrungsmittelgesetze entziehen, und jenen Medicinalweinen, concentrirten südlichen Weinen, Süssweinen, welche zum regelmässigen Genusse dienen, Weine für Kranke und Reconvalescente sind. Die Beschränkung des Gypsens ist anzustreben, damit dadurch bedingte wesentliche Veränderungen im Weine vermieden werden. Mehr als 2 g schwefelsaures Kalium pro Liter soll in einem Medicinalwein nicht geduldet werden, wenngleich der iberische Weinhandel, unterstützt durch deutsche Sachverständige, die Unmöglichkeit erklärt, Sherryweine ohne starkes Gypsen herzustellen. Die einheimischen Weine sind mehr in den Consum als Medicinalweine hineinzuziehen; auch ist Sorge zu tragen, dass der Producent, der Weinhändler dem Käufer über die Beschaffenheit der gelieferten Medicinalweine Aufklärung giebt, indem am zweckmässigsten der Aufschrift, welche dem Gebrauche gemäss die Sorte bezeichnet, der Procentgehalt an Alkohol, Zucker, wohl auch noch das spec. Gewicht des entgeisteten Weines, sowie Procentgehalt an Phosphorsäure beigefügt wird. Aus diesen Zahlen können wir die Beschaffenheit der Weinsorte beurtheilen. Bezüglich der chemischen Untersuchung verweist Hilger auf die von der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie gefassten Beschlüsse (s. Jahresber. der Pharmacie 1886, p. 403).

Auf dem internationalen Congresse der Nahrungsmittel-

1) Apoth. Ztg. 1891, VI, 311 u. Pharm. Ztg. 1891, 342.

Chemiker (Wien 1891) ist folgende von Rösler beantragte Resolution einstimmig angenommen worden: Als *Medicinalweine* werden wohl auch solche Weine betrachtet, welche medicamentöse Zusätze wie Chinin, Eisen u. s. w. erhalten haben, welche mithin keine reinen Naturweine mehr sind. Dagegen soll nach den bisherigen Erfahrungen ein gut bereiteter österr.-ungarischer Natursüsswein, welcher als Sanitätswein empfohlen werden kann, mindestens nahe an 0,6 Phosphorsäure im Liter enthalten, vorausgesetzt natürlich, dass auch die übrigen Bestandtheile in den erfahrungsgemäss entsprechenden Mengenverhältnissen vorhanden sind [1]).

Auch muss auf die von dem um die Hebung des Medicinalweinhandels verdienten J. Leuchtmann verfassten Broschüren „Süsse Medicinalweine und ihre Verfälschungen" und „Die Medizinalweinfrage vom wissenschaftlich praktischen Standpuncte" Wien 1891 hier verwiesen werden.

Spirituosa.

Beschlüsse des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker betreffend die Bestimmung der alkoholischen Verunreinigungen und die Beurtheilung des Rohsprits und der Branntweine. Qualitative Prüfung. Als qualitative Vorprüfung werden die in den Beschlüssen des Vereins vom 23. März 1889 für die Untersuchung der Branntweine und Liqueure vorgeschlagenen Methoden von Bornträger und Windisch empfohlen. Quantitative Prüfung. Die quantitative Bestimmung der alkoholischen Verunreinigungen hat nach der von Stutzer und Reitmair, von Delbrück und Sell verbesserten Rösemethode mit wenigstens 500 cc Branntwein zu geschehen. Ob eine vorhergehende Destillation des Branntweins mit Kalihydrat stattfinden soll oder nicht, ist durch die Beschlüsse des Vereins vom 23. März 1889 festgestellt. Die Ausführung der Analyse besteht in der Verdünnung des Branntweins auf genau 30 Volumproc. und in der Ausschüttelung des 30%ig. Branntweins mit Chloroform; bezüglich der genauen Beschreibung dieser Operationen muss auf das Original verwiesen werden. Das Fuselöl wird nach dem Vorschlage von Stutzer auf Amylalkohol berechnet. Bei der Beurtheilung kommt in Betracht, dass die nach den neuesten Einrichtungen der Technik gewonnenen Sprite nur selten Mengen alkoholischer Verunreinigungen enthalten, die nach den bisherigen physiologischen Untersuchungen wirklich schädlich wirken können. In den meisten Fällen von chronischem Alkoholismus ist der Aethylalkohol als Ursache zu betrachten. Grössere Mengen Alkohole (Fusel) müssen zweifellos als toxisch bezeichnet werden, und daher erscheint die Feststellung einer Maximalgrenze des Gehaltes an alkoholischen Verunreinigungen durchaus angebracht. Im Interesse der möglichst

1) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Untersuchung u. Hygiene 1891, 340.
2) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 1 u. 11.

vollständigen Sicherstellung in hygienischer Beziehung und auch unter Berücksichtigung des in der Praxis noch leicht Erreichbaren ist die laut Beschluss des schweizerischen Handelsrathes vom 15. Juli 1887 aufgestellte Grenze von 0,20 Volumproc. erlaubter alkoholischer Verunreinigungen (auf absoluten Alkohol berechnet) gerechtfertigt.

Ueber den Nachweis von denaturirtem Spiritus. Ashley[1]) prüfte die Methode Le Nobel's betr. den Nachweis von Aceton und fand sie sehr brauchbar. Wird ein auf denaturirten Spiritus zu untersuchendes Destillat mit einigen Tropfen Nitroprussidnatrium (1 %ig. Lös.) und darauf mit wenig NH_3 behandelt, so entsteht bei Gegenwart von Aceton eine rothe Färbung. Aldehyd giebt unter denselben Bedingungen eine gelbe Färbung, kann aber auch zuvor durch Kochen mit Natronlauge zerstört werden. In Aether, der aus denaturirtem Spiritus gewonnen ist, lässt sich selbst nach sorgfältigster Reinigung noch Aceton nachweisen, während dies bei Chloroform unter denselben Verhältnissen nicht möglich ist. Nach des Verfassers Ansicht ist es möglich, mittels dieser Reaction die Menge von denaturirtem Spiritus in Spirituosen zu ermitteln, wenn ein roher Holzgeist mit bestimmtem Acetongehalt als Denaturirungsmittel gesetzlich eingeführt würde.

Ueber *Cognac;* Vortrag von M. Mansfeld[2]), gehalten in der Versammlung des Allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins. Der Verfasser schliesst sich der Ansicht der deutschen Forscher[3]) an, welche es offen ausgesprochen haben, dass durch die Prüfung des Geschmackes und Geruches von Seiten wirklich sachverständiger Fachleute in den weitaus meisten Fällen eine viel sicherere Beurtheilung möglich ist, als sie mit Hülfe der chemischen Analyse gewonnen werden kann.

In einer zweiten Mittheilung, betitelt „Ueber Cognac, Rum und Arak" verbreitet sich E. Sell[4]) zunächst über das Material zur Herstellung des *Rums*, seine Bereitung und nachherige Behandlung unter Berücksichtigung der im Handel üblichen Gebräuche sowie seiner Ersatzmittel und Nachahmungen, und bespricht die bei der Rumbrennerei zur Verwendung kommenden Apparate sowie den Verschnitt des Rums und endlich die Chemie desselben und seine Beurtheilung ausführlich. Die gelegentlich der Ausführungen über den Cognac ausgesprochene Ansicht, dass es unmöglich ist, echte Waare von unechter auf chemischem Wege zu unterscheiden, hat nicht weniger bezüglich des Rums Geltung. Auch hier wird solchen Sachverständigen der Vorzug zu geben sein, welche ihr Urtheil auf Grund der Geschmacks- und Geruchsprobe abgeben.

---

1) Society of Publ. Analysts London, durch Chem. Ztg. 1890. XIV. 159.
2) Zeitschr. d. Allgem. österr. Apoth. Ver. 1891, 21 u. 41.
3) s. Mittheilung von E. Sell über Cognac, Rum und Arac in Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt Bd. VI.
4) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte VII. Bd. Heft 1.

Die Litteratur über die chemische Zusammensetzung des *Araks* ist nur durch König und Fresenius vertreten. Die im kais. Gesundheitsamte vorgenommene Untersuchung von 5 echten Araksorten hat im Wesentlichen folgenden Befund ergeben: Spec. Gew. 0,9156 bis 0,9215, Alkoholgehalt 56,55 % bis 58,63 %. Eine Probe zeigte Fusselgehalt. Ueber Gehalt an Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Caprinsäure, Invertzucker, Rohrzucker, Extract und Asche machen beigefügte Tabellen quantitative Angaben, aus denen hervorgeht, dass auch bei Arak, wie bei Cognac und Rum, der Chemiker nicht im Stande ist, in einem gegebenen Falle mit Sicherheit die Echtheit bezw. Unechtheit einer vorliegenden Probe Arak auf dem Wege der Analyse festzustellen.

Ueber Cognac, deren Analysen und Beurtheilung hielt auch Langfurth[1]) im Chemikerverein zu Hamburg einen Vortrag.

Ueber *Whisky* berichtet A. H. Allen[2]), Der echte schottische Whisky wird gewonnen, indem man Gerste über einem Torffeuer mälzt und die durch Vergährung erhaltene Flüssigkeit in einer Blase mit Rührvorrichtung destillirt. Das Destillat, welches den Namen „low wines“ führt, wird nochmals in einer flachen Blase ohne Rührer destillirt. Das nun zuerst übergehende wird „four shots“ genannt, dann folgt der „clean sprit“ oder eigentliche Whisky, während das zuletzt überdestillirende „faints“ heisst. Die erste und die dritte Fraction werden dem in der Verarbeitung folgenden Flüssigkeitsquantum wieder zugegeben. Junger Wisky hat einen unangenehmen Beigeschmack und bedarf zur Entfernung desselben der Reife.

Conserven.

Auf der Versammlung von Nahrungsmittelchemikern und Mikroskopikern in Wien wurden die folgenden Thesen auf Antrag von Löbisch angenommen[3]).

1. Es soll die Verwendung von Kupfer zur Färbung der Gemüse verboten werden.
2. Gemüseconserven sollen in Blechgefässen ohne Löthstellen oder noch besser in gläsernen oder hölzernen Gefässen in den Handel gebracht werden.
3. Nicht declarirte Zusätze von conservirenden Substanzen, wie Borsäure, Salicylsäure, ferner von Saccharin zu Obstconserven sind als Fälschungen zu betrachten.
4. Der zur Herstellung essighaltiger Gemüseconserven dienende Essig darf keine Mineralsäuren enthalten.

Ueber die *Zusammensetzung des Sauerkrauts und den Nährwerth desselben*; von E. Reichardt[4]).

Ueber den *Einfluss von Kochsalz als Conservirungsmittel auf das Eigelb des Handels* (Fasseigelb); von G. Bein[5]).

1) Chem. Ztg. 1891, 15, 463. 2) ebenda 413.
3) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. u. Hygiene 1891, 316.
4) ebenda 43; Repert. d. Pharmacie 1891, 86.
5) Centralorg. f. Waarenkunde u. Technol. 1891, 21.

Ueber *Untersuchung von Armeeconserven (Fleischzwieback und Suppenfleischzwieback)* berichtet M. Mansfeld[1]).

Die Analyse der Confitures nütritives au jus de viande concentré. Die Nährconfituren sollen gleichen Nährwerth mit Fleisch haben, sie enthalten nach P. von Hamel-Roos[2]) 62,03 % Zucker, 32,24 % Wasser und nur eine Spur Eiweiss.

Fischmehl. Das Fischmehl wird nach Th. Waage[3]) aus Schellfischen hergestellt, es soll als Fischpudding und Suppe sehr wohlschmeckend und dabei billig sein.

Zinkhaltige Conserven. J. E. Alén[4]) hat jüngst in verschiedenen Conserven, welche sich durch eine schöne grüne Färbung auszeichneten, einen Zinkgehalt (0,038 %) festgestellt, welcher demnach analog dem Kupfer zu wirken scheint.

H. A. Weber[5]) fand in zwei *Kürbis-Conserven*, die in Weissblechbüchsen eingemacht waren, grosse Mengen Zinn.

Untersuchung der Lake von amerikanischem Pökelfleisch führte C. Bischoff[6]) aus. Nach ihm lieferten 100 cc Lake 10,268 g Salzrückstand, der aus 9,316 g NaCl, weniger als 1 g Borsäure und wenig Natriumphosphat bestand. Die Lake ist also eine 10 %ig. Natriumchloridlösung mit 1 % Borsäure.

Wickersheimer's Conservirungsflüssigkeit für Nahrungsmittel ist farb-, geruch- und geschmacklos, übt nach C. Bischoff[7]) auf die damit conservirten Nahrungsmittel keinen nachtheiligen Einfluss aus, ändert weder Geruch noch Geschmack derselben und ist frei von gesundheitsschädlichen Stoffen.

Farben. Färbemittel.

Beschlüsse des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker betr. die Verwendung von Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen[8]).

Ueber den *Kupfergehalt der Conserven;* von J. Mayrhofer[9]). Derselbe hat eine Anzahl Conserven geprüft und bei Ananas, Birnen, Pfirsichen u. s. w. bis 8 und 9 mg Kupfer pro Kilogramm gefunden, bei grünen Conserven im Allgemeinen 18—26 mg, seltener 30—35 mg, in einem Ausnahmefall (bei Chinois, welche zufällig stehen geblieben waren) 79 mg, bei Gemüse (Erbsen, Gurken) 25, 40—45 mg Kupfer. Die Frage, wie ist eine Regelung zu erzielen? beantwortet Mayrhofer wie folgt: Die Abschaffung der kupfernen Kessel würde eine bedeutende Schädigung der Industrie nach sich ziehen; verzinnte Kessel sind auch bedenklich. Es wird sich daher wohl empfehlen, um den Anforderungen des Handels zu entsprechen, eine geringe Menge Kupfer und Zinn zu

---

1) Zeitschr. des allg. Oesterr. Apoth.-Ver. 1891, 255; Repert. d. Pharm. 1891, 109. 2) Rev. intern. Fals. 1891, 5, 122. 3) Arch. animal. Nahrgsmittelk. 1891, 6, 48. 4) Chem. Ztg. 1891, 1714. 5) Journ. Amer. Soc. 1891, 13, 200. 6) Arch. animal. Nahrgsm. 1891, VI, 89.
7) Arch. f. animal. Nahrgmk. 1891, VI, 64. 8) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 461. 9) Bericht über die 10. Vers. bayerischer Vertreter d. angew. Chemie 1891, 77.

gestatten. Die Fabrikation müsste sonst wieder nach anderen Conservirungsmethoden sich umsehen und würde wohl zu chemischen Mitteln greifen, welche alle an dem grossen Fehler, dem Zusatz antiseptisch wirkender Stoffe leiden. Nach Versuchen des Referenten im Grossen genügen zur Erhaltung bezw. Herstellung der gewünschten grünen Farbe pro Kilogramm 24 mg Kupfer.

Ueber die *Kupferung der Conserven;* von A. Tschirch[1]. Der grüne Farbstoff in Blättern, Früchten und Samen, welcher an und für sich unschädlich, ist bei den Conserven gerade selbst der Träger der kupferhaltigen Verbindung. Das Verfärben der grünen Gemüse verhindert man seit Langem, indem man nach vorherigem Zusatz von Natriumcarbonat beim Einsieden der Gemüse kupferne Kessel verwendet oder sie direkt mit Kupfersulfatlösung versetzt. Beim Behandeln mit Natriumcarbonat nun werden die freien Säuren, wie Weinsäure, Oxalsäure, Citronensäure, desgleichen die freien Fettsäuren neutralisirt, die Fette verseift und die vorhandenen sauren Salze in neutrale übergeführt. Doch wird hierbei nicht allein die verändernde Einwirkung der Pflanzensäuren auf das Chlorophyll, welches dadurch in braungrüne Phyllocyaninsäure verwandelt wird, verändert, sondern es entsteht auch ein relativ beständiges grünes Salz, nämlich das Natriumsalz der Chlorophyllinsäure, welches in Wasser löslich, in Aether unlöslich ist. Beständiger aber als das Natronsalz ist das Kupfersalz, welches sich beim Einsieden der Conserven in kupfernen Kesseln oder beim Versetzen mit Kupfersulfat bildet. Die Frage nun, ob die zur Bildung phyllocyaninsauren Kupfers nothwendige Menge Cu für Genussmittel als schädlich zu erachten sei, beantwortete Tschirch dahin, dass es sich empfehle, hiermit wie beim Sulfatgehalte gegypster Weine eine Grenze festzusetzen, und erschlägt vor, da nun einmal ungekupferte Conserven von schönem Aussehen nicht zu haben sind, 10 mg CuO auf 100 g Frischgewicht der Conserven als die Grenze anzuerkennen, mit der Maassgabe, dass die darin enthaltenen Kupfersalze nur alkohollösliche sein dürfen. — Kobert[2]) bemerkt hierzu, dass allerdings kleine Mengen Kupfer an und für sich ungiftig seien, dass jedoch auch diese bei vielmaliger Darreichung deletär wirken, und er stellt sich deshalb auf den Standpunct, dass auch jene Mengen Cu nicht zuzulassen seien, da es ja überhaupt nicht nöthig sei, dass die Conserven, welche wir zu Genusszwecken verwenden, unbedingt grün sein müssen.

Ueber die *hygienische Bedeutung des Kupfers;* von K. B. Lehmann[2]). Aus hygienischen Gründen muss die Verwendung von kupferhaltigen Farben für conservirte Vegetabilien verboten werden: a) wegen der Gefahr des Missbrauchs, weil zu grosse Mengen hinzugegeben werden können; b. weil keine Verbesserung des so behandelten Artikels stattfindet; c. weil kein Grund zur

1) Verh. d. Ges. deutscher Naturf. u. Aerzte 1891, II, 183.
2) Zeitschr. für Nahrungsm.-Unters. u. Hygiene 1891, 317.

Verwendung von Kupferfarben vorliegt. Der Zusatz von Kupfer zu irgend einem Nahrungsmittel sollte aus diesen Gründen verboten werden. Die Kupfervergiftung eines Erwachsenen kann übrigens erst dann als erfolgt angesehen werden, wenn der Nachweis geführt ist, dass wenigstens 200 mg Kupfer absorbirt worden sind.

Nach Löbisch und Malfatti [1]) erfolgt die *electrolytische Abscheidung des Kupfers* aus der Asche der Conserven erst dann genau, wenn vorher das Kupfer von dem Eisen und der Thonerde der Aschen getrennt ist.

Ueber das *Färben von Nahrungs- und Genussmitteln mit natürlichen und künstlichen Farbstoffen;* von A. Tschirch [2]).

Wasser.

Chemische und bacteriologische Untersuchung des Wassers der Ill veröffentlichen E. Levy und Schneegans [3]).

Ueber die *Nutzbarmachung des Flusswassers für Wasserversorgungen;* von A. H. Lindley [4]).

Die Nothwendigkeit einer systematischen Beaufsichtigung von Brunnen in Städten betont Durand. Woodmann [5]).

Die Trinkwasserverhältnisse von Würzburg bespricht H. Röttger [6]).

Die Reinigung und Sterilisation des Trinkwassers bespricht A. Riche [7]). Am besten bewährt sich nach ihm zur Reinigung des Trinkwassers für den Kleinbetrieb als Hausfilter das Chamberland-Filter; Verfasser bespricht bei dieser Gelegenheit auch das Verfahren der Sterilisation des Wassers durch Erhitzen unter Druck nach Genecte u. Herscher.

C. Piefke [8]) theilt *neuere Ermittelungen über die Sandfiltration* mit.

Beyerinck [9]) berichtet über die Chamberland'schen „Bougies", welche er für das beste Filtrationsmittel hält, obwohl einzelne Bacterien hindurchgehen.

Ueber Wasserfiltration durch Filter aus gebrannter Infusorienerde macht H. Nordtmeyer [10]) Mittheilungen. W. Berkefeld in Celle stellt den Chamberland'schen ähnliche Filterkerzen aus Infusorienerde her. Nach den Versuchen des Verfassers lieferte die poröse Sorte dieser Filter bei Leitungsdruck des Breslauer Leitungswassers (3—3 1/2 Atmosph.). 2,2 Liter pro Min. Die Filter liefern für mehrere Tage keimfreies Wasser, langsam findet aber auch bei diesen Filtern ein Durchlassen der Bacterien statt.

1) Wien. med. Presse 1891, 16, 17. 2) Schweiz. Wochenschr. für Pharm. 1891, 344. 3) Journ. d. Pharm. f. Elsass-Lothr. 1891, 15; auch Repertor. der Pharm. 1891, 54. 4) Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1890 d. Apoth. Ztg. 1891, 106. 5) Journ. Americ. chem. soc. XIII, 44; durch Chem. Centralbl. 1891, 62. Bd. I, 715. 6) Arch. f. Hygiene 1891, XII, 221. 7) Journ. Pharm. Chem. XXIV, 105; durch Chem. Centralbl. 1891, LXII. Bd. II, 583. 8) Journ. Gasb. u. Wasserv. 1891, 34, 207. 9) Chem. Centralbl. 1891, I, 671. 10) Zeitschr. Hyg. 1891, 10, 145.

Durch $^3/_4$ stündiges Kochen in Wasser können die Filterkörper wieder keimfrei gemacht werden. Nordtmeyer hat die Filter mit einer Bürstenvorrichtung versehen, mit der die Aussenwand der Filterkerzen abgerieben werden kann; die Filter sind alsdann wieder eben so durchlässig wie vorher.

Ueber das *Nordtmeyer-Berkefeld'sche Kieselguhrfilter* macht auch A. Lübbert [1]) Mittheilungen.

Die *chemische Zusammensetzung des Wassers in Beziehung zu den einzelnen Industriezweigen;* von L. Medicus [2]).

Bei *Beurtheilung eines Wassers für Brauzwecke* verlangt Schwackhöfer [3]) neben der chemischen Untersuchung auch eine genaue biologische Untersuchung. Trotz guten Ausfalls der letzteren macht der mangelhafte Ausfall einer chemischen Untersuchung das Wasser ungeeignet für Brauzwecke.

Die *Reinigung des Wassers für den Dampfkesselbetrieb mittels Soda* bespricht A. Rossel [4]).

Zur *Wasserreinigung* hat Max Gröger [5]) ein Verfahren ausgearbeitet.

Ueber *Reinigung der Fabrikwässer durch Anwendung von Thon;* von J. de Mollens [6]).

Claudio Fermi [7]) spricht über die *Reinigung der Abwässer durch Electricität.*

Ein *Gutachten, betreffend die Entwässerung der Stadt Güstrow* hat Ohlmüller [8]) erstattet. Güstrow (Meklenburg) will zur Ableitung aller Abwässer, mit Ausnahme der Fäcalien, ein Kanalnetz mit Abfluss in die Nebel anlegen. Die Nebel mündet in die Warnow, aus welcher die ungef. 70 Kilom. entfernt liegende Stadt Rostock das Trink- und Nutzwasser bezieht, Rostock legte deshalb Berufung ein. Die Klarlegung der vorliegenden Verhältnisse, sowie die chemische und bacteriologische Untersuchung zeigten, dass sowohl die schon jetzt erfolgende Verunreinigung durch Abwässer aus Güstrow und Zuflüsse unterhalb dieser Stadt als auch die künftig zu erwartenden Zuflüsse aus Güstrow keinen schädlichen Einfluss auf die Zusammensetzung des Wassers der Warnow ausüben können. Es wird nur verlangt, dass Güstrow eine Kläranlage (ohne Chemikalienzusatz) herstellt und dass die Abwässer einer unterhalb Güstrow gelegenen Zuckerfabrik durch eine zweckmässigere Anlage gereinigt werden.

Der gegenwärtige Stand und die verschiedenen Systeme der Reinigung der Abwässer unter besonderer Berücksichtigung der Dortmunder Verhältnisse; von Hagemann [9]).

Proskauer und Noeht [10]) berichten *über die chemische und*

1) Pharm. Centralh. 1891, 561. 2) Verh. d. 10. Vers. der fr. Vereinigung bayerischer Vertr. d. angew. Chemie 1891, 93. 3) Centralbl. f. Agrikult.-Chemie 1891, 20, 287. 4) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 119. 5) Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, 220. 6) Pharm. Centralh. 1891, 753. 7) Arch. Hyg. 1891, 13, 207. 8) Arb. Kais. Ges.-Amt. 1891, VII, 255—268. 9) Zeitschr. Med. Beamt. 1891, IV, 38, 73 u. 113. 10) Zeitschr. f. Hygiene 1891, 10, 111.

bacteriologische Untersuchung der Kläranlage (System Röckner-Rothe) in Potsdam.

Die Reinigung von Schmutzwässern nach dem System Schwarzkopff in Berlin bespricht B. Proskauer[1]).

Zur *Frage der Selbstreinigung der Flüsse;* von O. Löw[2]).

Zur *Selbstreinigung der Flüsse;* von M. v. Pettenkofer[3]).

Zur *Klärung der Wasserreinigungsfrage;* von J. König[4]).

W. Kisch[5]) hat die neuerdings von L. W. Winkler veröffentlichte und die bisher üblichen Methoden zur *Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes* einer vergleichenden Untersuchung unterzogen. Die Methode von Winkler lässt den im Wasser gelösten Sauerstoff auf Manganoxydulhydrat, welches erst im Wasser durch Zusatz von Manganchlorür und Kalilauge erzeugt wird, einwirken. Das auf Kosten des Sauerstoffes erzeugte Manganoxydhydrat wird in Salzsäure gelöst, wobei sich wieder Manganchlorür bildet und eine dem Sauerstoff äquivalente Menge Chlor frei wird. Dieses Chlor wirkt auf schon mit der Kalilauge zugesetztes Jodkalium ein, indem es Jod frei macht, welches dann mit einer titrirten Natriumthiosulfatlösung bestimmt wird. Nach Bunsen-Tiemann wird die Luft aus dem Wasser herausgekocht und über ausgekochter, heisser, verdünnter Kalilauge aufgefangen, sodann wird das Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff entweder über Quecksilber in eine Eudiometerröhre gebracht und der Sauerstoff durch Verpuffen mit Wasserstoff bestimmt, oder das Gasgemisch wird in eine Bürette gebracht und der Sauerstoff durch Absorption mittels pyrogallussaurem Kalium bestimmt. Bei Anwendung der Methode nach Mohr lässt man den Sauerstoff auf Eisenoxydulhydrat einwirken, indem man dem zu untersuchenden Wasser eine titrirte saure Eisenoxydullösung zusetzt, das Eisenoxydul mit Natronlauge ausfällt und bei Luftabschluss, bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 40°, unter Umschütteln 1 bis 2 Stunden stehen lässt. Hierauf wird der Eisenniederschlag in Schwefelsäure gelöst und das übrig gebliebene Eisenoxydul mit eingestellter Kaliumpermanganatlösung zurücktitrirt. Die Schützenberger-Risler'sche Methode schreibt vor, den im Wasser gelösten Sauerstoff auf eine überschüssige Menge von gelöstem indigweissdisulfonsauren Natrium einwirken zu lassen, welches dadurch theilweise in indigblaudisulfonsaures Natrium umgewandelt wird. Das so gebildete indigblaudisulfonsaure Natrium wird durch eine titrirte Lösung von sogenanntem hydroschwefligsauren Natrium wieder zu indigweissdisulfonsaurem Natrium reducirt. Die von dem Verfasser mitgetheilten Resultate, die er bei der vergleichenden Prüfung der vier Methoden erhalten hat, ergeben, dass die nach Bunsen-Tiemann erhaltenen Resultate bedeutend niedriger, die nach Mohr ein wenig höher, die nach Schützenberger-Risler

---

1) Zeitschr. f. Hygien. 1891, 10, 51—88. 2) Arch. f. Hygiene 1891, 12, 261. 3) Arch. f. Hygiene 1891, 12, 269. 4) Chem. Ztg. 1891, 15, No. 31. 5) Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, 105.

annähernd die gleichen, wie die nach der Winkler'schen Methode erhaltenen, sind. Keine der von diesen Methoden aber ist so leicht und sicher auszuführen, wie die von Winkler und giebt zugleich so scharfe und zuverlässige Resultate.

König [1]) hat bei Befolgung der Schützenberger'schen Methode niedrigere Werthe als Kisch erhalten, die Ursache liegt nach ihm in der verschiedenen Beschaffenheit der angewendeten Indigolösung.

Ueber den *Einfluss der Temperatur auf die Empfindlichkeitsgrenze der Jod-Stärke-Reaction;* von A. D. Tschirikow [2]). Bei einer Reihe von Versuchen, besonders bei Bestimmung der *salpetrigen Säure* im Trinkwasser, konnte Verf. die volle Abhängigkeit der Jodstärke-Reaction von der Temperatur feststellen, welche ihrerseits nicht ohne Einwirkung auf die Intensität der Färbung bleibt, also auch auf die Grenze der Empfindlichkeit dieser Reaction. Die blaue Färbung auf Zusatz des Trommsdorff'schen Reagens trat in allen Fällen, wo die Temperatur des Wassers bestimmt wurde, nur dann hervor, wenn die Temperatur des Wassers 10° C. und niedriger war; nur zwei Mal war bei 12,50° C. eine schwache Färbung sichtbar. In den Wasserproben, bei welchen die Temperatur des Wassers nicht bestimmt war, wurde die Reaction mit der Jodstärkelösung nur im Winter beobachtet, besonders während starker Fröste und dabei täglich in fast allen Proben. In den Wasserproben, welche zu einer warmen Jahreszeit dem Laboratorium zugestellt waren, wo man also eigentlich den grössten Gehalt an salpetriger Säure als Zersetzungsproduct organischer stickstoffhaltiger Stoffe aus verschiedenen Abfällen erwarten sollte, weil mässiges Erwärmen die Gährungsprocesse fördert, wurde im Gegentheil mit sehr wenigen Ausnahmen nie die blaue Färbung mit Jodstärkelösung beobachtet. Die Anwendung der Jodzinkstärkelösung zur Bestimmung sehr geringer Mengen (Spuren) von salpetriger Säure in natürlichen Wässern u. s. w. hat hiernach nur mit grosser Vorsicht zu geschehen; zweckmässig wird dieses Reagens durch andere Reagentien ersetzt, auf welche weder die Temperatur des Wassers, noch das Licht, noch das Vorhandensein von Mineralverbindungen (Eisensalze, Ozon u. s. w.) von Einfluss ist. Als geeignet zum Nachweis von salpetriger Säure empfiehlt Verf. das Phenylendiamin, das Paramidobenzazodimethylanilin und das Naphthylamin.

G. Harrow [3]) empfiehlt zur *schnellen Bestimmung von Nitraten im Trinkwasser* ein Verfahren, welches auf der Reduction der Salpetersäure zu salpetriger Säure mittels Zinkstaub und Salzsäure in sehr verdünnter Lösung und in Gegenwart von α-Naphtylamin und Schwefelsäure beruht. Die Bestimmung erfolgt durch Vergleich der entstandenen Rosafärbung mit denjenigen, welche bei gleicher Behandlung eingestellter Nitratlösungen erhalten

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 108. 2) Pharm. Zeitsch. f. Russl. 1891, 802. 3) Chem. Ztg. 1891, 656.

werden. Man stellt ein Becherglas mit 50 cc des Wassers auf weisses Papier neben andere Bechergläser, welche je 50 cc eingestellter Nitratlösungen enthalten. Diese enthalten in 100,000 Theilen 1, 0,1 und 0,01 Theil Stickstoff in Form von Nitrat. In jedes Glas giebt man 10 cc einer Flüssigkeit, welche dargestellt wird, indem man 1 g α-Naphtylamin, 1 g Sulfanilsäure und 25 cc Salzsäure in etwa 200 cc Wasser löst, mit wenig Thierkohle kocht, filtrirt und auf 500 cc auffüllt. Ferner giebt man in jedes Becherglas sehr wenig Zinkstaub (7 bis 8 mg). Enthält das Wasser Nitrat, so entsteht eine mehr oder weniger intensive Rosafärbung, welche man nach Ablauf von 15 Minuten mit denjenigen der eingestellten Lösungen vergleicht. Durch Verdünnen des Wassers, bis der Farbton derselbe ist wie der eine der eingestellten Lösungen, erhält man ein erstes annäherndes Resultat. Man wiederholt den Versuch dann, indem man direkt so weit verdünntes Wasser zur Anwendung bringt. — Sind Nitrite zugegen, so ermittelt man deren Menge in ähnlicher Weise vor dem Zugeben von Zinkstaub und bringt dieselbe dann bei dem Gesammtresultat in Ansatz. Wie Harrow bemerkt, soll dies Verfahren sehr befriedigende Resultate geben.

Zur *Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser* empfiehlt Ulsch[1]) folgendes Verfahren. 200—500 cc Wasser (je nach dem Salpetersäuregehalt) werden auf 25 cc eingedampft, in einen Erlenmeyer'schen Kolben von 500 cc Inhalt gespült, mit 5 g reinem, von Stickstoffverbindungen freiem Eisenpulver und 10 cc verdünnter Schwefelsäure (2 Vol. und 1 Vol. Wasser) versetzt. Es tritt sofort lebhafte Wasserstoffentwickelung auf. Nachdem die erste Reaction vorüber ist, erhitzt man langsam zum Sieden (der Kolben ist mit eingehängtem Trichter bedeckt), erhält 6 Minuten im Sieden, verdünnt dann mit 150 cc Wasser und übersättigt mit 30 cc salpetersäurefreier Natronlauge, spec. Gew. 1,25. Das frei gewordene Ammoniak wird hierauf nach Zusatz von einigen Stückchen Zink in eine Vorlage abdestillirt, in welcher sich 25 cc $^1/_2$-Normal-Schwefelsäure befinden. Die überschüssige Schwefelsäure wird mit Barytlauge zurücktitrirt, der Rest auf Salpetersäure berechnet.

In Bezug auf die *Bestimmung von Salpetersäure* behaupten A. Hazen und H. W. Clark[2]), dass das Phenolschwefelsäure-Verfahren keine genauen Resultate giebt, und empfehlen dem mit etwas Soda eingedampften Wasser 1 cc einer 5 %ig. Lösung von reinem Phenol in möglichst wasserfreier Schwefelsäure ohne Erwärmung hinzuzufügen. Die Ursache der Ungenauigkeit läge in dem Entstehen von verschiedenen Nitrophenolen von ungleichem Färbungsvermögen, sowie in dem Chlorgehalt des Wassers. Die Reduction der Stickstoffsäuren mittelst Aluminiumblech und colorimetrische Bestimmung des Ammoniaks soll unter gewissen Be-

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, 241. 2) Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, 651.

dingungen zufriedenstellende Resultate geben. Es wird zu diesem Zweck ein 50 cc-Nessler'sches Rohr mit dem fragl. Wasser bis zur Marke gefüllt, etwa 0,4 g Aluminiumblatt von 0,13 mm Dicke und 2 cc 40 %ig. Natronlauge zugefügt. Nach einer Einwirkung von 18—24 Stunden werden je nach dem Gehalte an Nitraten 1 bis 25 cc abpipettirt und in ein mit kohlensäurefreiem destillirten Wasser versehenes Rohr abgelassen. Das Rohr wird auf dieselbe Temperatur wie die Normalen gebracht und dann wie gewöhnlich behandelt und verglichen. Ein anderer Theil des Wassers wird nach der Reduction auf Nitrite geprüft. Die Correction für den Natronlaugezusatz, für die Verflüchtigung von Ammoniak und für dessen Reduction zu Stickstoff beträgt unter diesen Bedingungen 0,88, d. h. die gefundene Menge Ammoniak mit diesem Factor multiplicirt, ergiebt die Menge Stickstoff als Nitrat im Wasser. Ist Ammoniak vorhanden oder ist das Wasser gefärbt und von geringem Gehalt an Nitraten, so werden 100 cc in einem Kolben mit der Natronlauge auf 50 cc heruntergekocht, dann reducirt und das Ammoniak mit einem Dampfstrom abgetrieben. Die Gegenwart von Albuminoidammoniak verursacht nur geringe Fehler bis zu 4 %. Eine grosse Menge organischer Substanz macht diese Bestimmung zweifelhaft, doch ist in diesem Falle die Bestimmung der Nitrate von geringer Wichtigkeit.

Ueber die *Fehlerquellen bei der Bestimmung von Nitraten in Wasser durch die Phenolsulfonsäuremethode* berichtet auch G. H. Bartram[1]). Verfasser, der bei der doppelten Bestimmung von Nitraten Widersprüche in den Resultaten wahrnahm, wurde durch Hooker veranlasst zu erforschen, warum diese bis jetzt als ververtrauungswürdig geltende Methode verschiedene Resultate ergab. Er fand bald, dass die Phenolsulfonsäure kurze Zeit nach ihrer Darstellung Veränderungen unterliegt, wie sich schon durch die Thatsache ergiebt, dass Chloride, welche auf die Bestimmung ohne Einfluss sind, wenn diese mit frisch bereiteter Phenolsulfonsäure gemacht wird, zu niedrige Werthe bewirken, sobald die Säure älteren Datums ist. Die störende Wirkung des Chlors tritt insbesondere in den Vordergrund, wenn die in einer gegebenen Menge Wassers vorhandene Chlormenge viermal so gross ist als der Stickstoff der Nitrate. Wasser, das auf 20 Theile Chlor 0,5 Theile N enthielt, ergab mit der frisch bereiteten Phenolsulfonsäure auch 0,5 N, mit 13 Tage alter Säure 0,42 N, mit 27 Tage alter 0,40 N. Ein ähnliches Verhältniss zeigte sich auch bei einem Gehalt von 2 Theilen Chlor auf 0,5 N; $2^1/_2$ Monate alte Säure indicirte nur einen Gehalt von 0,3 N, also einen Minderwerth von 40 %. Werden vor der Untersuchung die Chloride entfernt, so werden richtige Resultate erhalten.

Zur *Bestimmung von Salpetersäure und salpetriger Säure im Trinkwasser* wendet Rosenfeld[2]) eine 0,5 bis 1 %ige Lösung von Pyrogallol an. a) Bestimmung von N_2O_5. Es werden in

1) The chem. News 1891, 228. 2) durch Pharm. Ztg. 1891, 347.

einem spitzen Reagirkelch 3 cc Wasser mit 6 cc conc. Schwefelsäure gemischt und vorsichtig 1 Tropfen der 1 %igen Pyrogallollösung zugefügt. Je nach der Menge der vorhandenen Salpetersäure färben sich die oberen Schichten der Flüssigkeit sofort oder nach einigen Minuten violett oder dunkelbraun. b) Bestimmung von N_2O_3. Man bedarf einer Lösung von 0,5 g Pyrogallol in 90 cc Wasser und 10 cc conc. Schwefelsäure: In einen engen, 18—20 cm hohen Glascylinder bringt man 100 cc Wasser und 2 cc obiger Pyrogallollösung. Sind im Liter 0,4 mg N_2O_3 enthalten, so tritt sofort Gelbfärbung ein, bei 0,3 mg nach etwa 6 Minuten, bei 0,2 mg nach etwa 23 Minuten, bei 0,1 mg etwa nach 7 Stunden.

Zur *Bestimmung von Ammoniak im Wasser* empfiehlt R. Haines [1]) folgendes Verfahren: In eine 2 Liter fassenden Retorte, deren Hals etwa 25° nach oben gerichtet, dann nach unten gebogen und in das Rohr eines Liebigkühlers geschoben und genau damit verbunden werden kann, wird 1/2 bis 1 L. des fraglichen Wassers gethan und destillirt. Das Kühlwasser muss so rasch durchgeleitet werden, dass keine merkliche Temperaturerhöhung desselben stattfindet. Das Kühlrohr soll einen Durchmesser von 25 mm besitzen. Das untere Ende des Kühlers wird umgebogen und mit einer Kühlschlange von etwa 10 mm lichter Weite verbunden; das Kühlgefäss der Schlange wird mit Eisstücken gefüllt. Von der Schlange führt ein schwach geneigtes Rohr aus dem Bereich des Kühlgefässes zu einem Nessler'schen Rohr. Bei dieser Anordnung ist jedes Herüberspritzen des Retorteninhalts unmöglich. Auch findet, so lange die Temp. des Destillats nicht 15° übersteigt, kein Ammoniakverlust statt. Zum Erhitzen benutzt man am besten die unmittelbare Flamme eines Sternbrenners. Die alkalische Permanganatlösung kann mit etwas Sorgfalt leicht so ammoniakfrei gemacht werden, dass 1 Liter nicht mehr als 0,005 mg Ammoniak enthält. Selbstverständlich muss ammoniakfreies destillirtes Wasser benutzt und beim Abwägen des Kalihydrats darauf geachtet werden, dass dasselbe nicht in Berührung mit irgend einer organischen Substanz kommt. Von der fertigen Flüssigkeit werden ca. 1,5 Liter in einer grossen Retorte auf ca. 900 cc herunterdestillirt und die letzten 50 cc nesslerirt. Erweist sich dieselbe als ammoniakfrei, so wird die Flüssigkeit in eine Literflasche gebracht und mit dem ammoniakfreien Wasser auf 1000 cc aufgefüllt.

Zur *Härtebestimmung* des Wassers verwendet Charles Lepierre [2]) eine Lösung von 0,25 g geschmolzenen Chlorcalciums im Liter, die Seifenlösung stellt man so, dass 100 cc der Chlorcalciumlösung (= 25 mg $CaCl_2$) durch 25 cc Seifenlösung zersetzt werden. Die Chlorcalciumlösung wird aus dem reinen Salze des Handels, die Seifenlösung durch Lösen von 10—11 g Bittermandel-

---

1) durch Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, 651.
2) Bull. Soc. Chim. Paris V, 299.

seife zu einem Liter dargestellt. Verfasser weist darauf hin, dass die Behauptung von Wanklyn und Chapman, nach denen die Magnesiasalze 1½ mal mehr Seifenlösung verbrauchen als die äquivalente Menge Kalksalze, nach seinen Versuchen unrichtig sei.

Guichard[1]) benutzt als Titerflüssigkeit eine Lösung von 300 g Oelsäure in 300 g Soda, 400 g destillirtem Wasser und 1100 cc Weingeist (90 %). Bei der *Ausführung der Härtebestimmung* ist zu berücksichtigen, dass die Menge des angewendeten Wassers nicht gleichgültig ist, es soll nicht mehr davon verwendet werden als Boutron und Boudet angeben. Auch zu grosse Kochsalzmengen stören das Resultat, kochsalzreiche Wässer müssen deshalb auf den Gehalt von Brunnenwasser gebracht werden; auch die Menge des destillirten Wassers, die nöthig ist um den Schaum hervorzubringen, ist in Rechnung zu ziehen.

Den *Einfluss, welchen die Anwesenheit freier Kohlensäure auf die Resultate der Härtebestimmung des Wassers nach Clarke ausübt*, hat Blau[2]) studirt. Mit Kohlensäure gesättigtes destillirtes Wasser giebt mit Seifenlösung überhaupt keinen bleibenden Schaum. Wiener Hochquellenwasser, welches 28 cc Seifenlösung verbrauchte, erforderte nach Zusatz von 5 % mit Kohlensäure gesättigten Wassers 36—40 cc. Am auffallendsten ist die Erscheinung bei gypshaltigem Wasser. Blau hält die Härtebestimmungen nach Clarke demnach für wenig zuverlässig.

Zur *directen Bestimmung der freien und der gesammten Kohlensäure in Mineralwässern* fügt M. H. Bretet[3]) dem Wasser Phenolphthaleïn und darauf so lange eine eingestellte Lösung von Kaliumcarbonat hinzu, bis Rothfärbung eintritt. Da Bicarbonate die Röthung des Phenolphtaleïns verhindern, so tritt Röthung erst ein, wenn kein Kaliumbicarbonat mehr gebildet wird, sondern Kaliumcarbonat im Ueberschuss ist. Um die Gesammtkohlensäure zu bestimmen, fügt man Normal-Schwefelsäure im geringen Ueberschuss hinzu und titrirt den Ueberschuss nach dem Versetzen der Kohlensäure durch Erhitzen mit Kalilauge zurück.

Zur *Bestimmung der festen Stoffe im Wasser,* welches Chlormagnesium enthält, empfiehlt A. Hazen[4]) vor dem Verdampfen einen, nachher wieder in Abzug zu bringenden Ueberschuss von Natriumcarbonat zu machen, wodurch Umsetzung in Magnesiumcarbonat und Chlornatrium erfolgt. Es entweicht keine Spur Salzsäure, der Rückstand enthält kein Krystallwasser und ist nicht zerfliesslich, wie bei dem Eindampfen ohne Zusatz von Natriumcarbonat. — Auch für Calciumsalze werden die Resultate bei Zusatz von Na_2CO_3 genauer infolge der grösseren Beständigkeit des Calciumcarbonats und der Leichtigkeit, mit welcher dasselbe bei 100° getrocknet werden kann.

Ueber die *Einwirkung von Wasser auf Blei.* Die zahlreichen Beobachtungen über die Einwirkung des Wassers auf Blei haben

---

1) Journ. Pharm. Chim. 23, 382. 2) durch Pharm. Centralh. 1891, 84.
3) Journ. de Pharm. Chim. 23, 389. 4) Chem. Ztg. Repert. 1891, 15, 271.

J. H. Garret[1]) zu der Ansicht geführt, dass die erste Einwirkung immer in einer Oxydation besteht. Da nach der Einwirkung von Wasser auf Blei immer die Anwesenheit von Nitriten festzustellen war, so wird die hauptsächliche Einwirkung des Wassers auf Blei der Anwesenheit von Nitraten oder ähnlichen Körpern zuzuschreiben sein. Die Nitrite können als Sauerstoffüberträger wirken und hierdurch wird die Continuität des Processes erklärt. Die Wirkung wird vermehrt, wenn Kupfer oder andere Metalle mit dem Blei unter Wasser in Berührung sind.

Feststellung von Typhusbacillen im Brunnenwasser. Finkelnburg[2]) hatte ein Brunnenwasser auf Typhusbacillen zu untersuchen, in dem es ihm nicht gelang, durch die übliche Methode des Mischens von je 1 cc des Wassers mit Nährgelatine und Anlegung graduirt verdünnter Plattenculturen den Eberth'schen Bacillus nachzuweisen. Als er jedoch aus dem Niederschlag des Probewassers, welchen er in dem von ihm construirten Sedimentirapparat erhalten hatte, weitere Plattenculturen anlegte, wuchsen u. a. die charakteristischen Rasencolonieen, deren weitere Verimpfung, Färbung und mikroskopische Beobachtung alle Eigenschaften des Eberth'schen Typhusbacillus zeigten. Verfasser empfiehlt daher, besonders bei versandten Wasserproben, neben der bisherigen auch die Sedimentirungsmethode in Anwendung zu bringen.

Die *bacteriologische Wasseranalyse* bezweckt bekanntlich, die Keimmenge und unter Umständen auch die Arten der Keime eines Trinkwassers festzustellen, beides ist aber unmöglich, wenn zwischen der Entnahme der Wasserprobe und der Untersuchung ein längerer Zeitraum liegt. Um diesen Uebelstand zu umgehen, hat G. Frank[3]) alle die Gegenstände, die zur bacteriologischen Wasseruntersuchung unumgänglich nöthig sind, in einem kleinen Kasten zusammengestellt und mit einer sehr ausführlichen Gebrauchsanweisung derart versehen, dass auch nicht bacteriologisch gebildete Personen imstande sind, Culturversuche anzulegen. Der Kasten enthält 4 rundliche Fläschchen mit flachen Wänden, die mit Nährgelatine gefüllt sind und als Culturgefässe dienen; einen Blechkasten mit 5 Pipetten zu je 1 cc; schliesslich zwei Gläser mit gut eingeschliffenen Stopfen zur Entnahme von Wasser. Sämmtliche Utensilien werden sterilisirt und sorgfältig in einen kleinen Holzkasten verpackt. Dieser wird dann in einen grösseren Holzkasten, der im Sommer mit Eis gekühlt werden kann, eingelassen und zur Anlage der Culturversuche verschickt. Nachdem die Culturversuche nach den beigegebenen sehr ausführlichen Vorschriften angelegt, geht der Kasten sofort an den Auftraggeber zurück.

---

1) Nach einem Vortrage a. d. internationalen Congress für Hygiene und Demographie in London d. Chem. Centralbl. 1891, 62, II, 720.
2) durch Apoth. Ztg. 1891, 248.
3) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1891, 30, 305.

Zur *bacteriologischen Untersuchung von Wasser, Luft und Boden* wurden sehr beachtenswerthe Winke mitgetheilt [1]).

Zur *bacteriologischen Untersuchung des Trinkwassers.* Nach den Beobachtungen von A. Reinsch [2]) wechseln die quantitativen Resultate der bacteriologischen Untersuchung des Wassers mit der Alkalinität der Nährgelatine ganz bedeutend. Da nun das Maximum der Keimzahl bei verschiedenen Wässern eine verschiedene Alkalinität des Nährbodens erfordert, so empfiehlt Verfasser zunächst möglichst viele Wässer in der von ihm vorgeschlagenen Weise zu untersuchen und den so gewonnenen Durchschnittsalkaligehalt als den normalen anzunehmen. Ausserdem würde es sehr zweckmässig sein, einen besonderen Nährboden für Wasseruntersuchungen zu haben, dessen chemische Zusammensetzung genau bekannt und leicht controlirbar ist. Verfasser behält sich Mittheilungen in dieser Richtung vor.

Mineralwasser.

Die *Nothwendigkeit einer anderen Berechnung der Mineralwasseranalysen* als die bisher übliche wurde von Groedel angeregt. Die Balneologische Zeitung 1891 No. 16 [3]) erklärte, dass mit der genauen Verhältnisszahl der einzelnen Salze zu einer bestimmten Wassermenge dem Arzt weit weniger gedient sei als mit dem Aufschluss über das Mischungsverhältniss der einzelnen Salze zu einander, und dass man statt der minutiösen sechsstelligen Zahlen ein klares Bild von der Zusammensetzung der Quelle geben solle; etwa in folgender Art: „30 Liter Kaiser Friedrichquelle enthalten (reichlich) 100 g Salz. Dieses Salz besteht aus 51 g kohlensaurem Natrium, 0,4 kohlensaurem Lithium, 12 g schwefelsaurem Natrium, 36 g Chlornatrium, 1 g schwefelsaurem Kalium, 0,3 g kohlensaurem Calcium, 0,4 g kohlensaurem Magnesium, 0,6 g Kieselsäure: insgesammt 101,7 g; ausserdem kleine Mengen phosphor-, arsen-, salpeter- und borsaures Natrium, Bromnatrium, Jodnatrium und kohlensaures Eisenoxydul". Statt der Angabe „kleine Mengen" könnte man auch die Gewichtszahlen einstellen, deren kleinste 5 mg betragen würde. — Die genannte Zeitung schlägt ferner vor, die halbgebundene Kohlensäure, welche wie die freie Kohlensäure durch die Magenwärme allein, ohne Zuhülfenahme der Magensäure ausgetrieben wird, zusammen zu fassen und nur freie und gebundene Kohlensäure zu unterscheiden. Da die Menge der letzteren bereits bei der numerischen Aufführung der Carbonate zum Ausdruck gelangt, so solle man sich mit der Angabe der freien Kohlensäure (also einschl. der halbgebundenen) und zwar in Raumtheilen begnügen.

G. Hochstetter [4]) erklärte sich mit diesem Vorschlage einverstanden, möchte aber noch einen Schritt weitergehen und die

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 209.
2) Centralbl. f. Bacter. u. Parasitkde. 1891, X, 415.
3) durch Pharm. Ztg. 1891, 36, 433. 4) Pharm. Ztg. 1891, 36, 576.

Salze nicht mehr als solche anführen, sondern sie in ihre Bestandtheile zerlegen, nämlich in Metalle und Säurereste, bezw. Halogene. Verf. hofft, dass dadurch eine einheitliche Aufstellung der Analysen erreicht werden wird, und giebt folgendes Beispiel:

	Gehalt in 101,1 Theilen =		
Natrium	40,177	CO_3 (Kohlensäurerest) =	29,662
Lithium	0,067	SO_4 (Schwefelsäurerest) =	8,665
Calcium	0,120	Chlor	21,847
Magnesium	0,114		
Kalium	0,448		
	40,926		60,147

K.[1]) hält in einer längeren Ausführung die Vorschläge von Hochstetter für etwas gewagt und namentlich in der Praxis für undurchführbar; auch sei die Methode selbst dem Fachmann schwer verständlich. — Die Redaktion der Pharm. Ztg. möchte dem Vorschlage Hochstetter's durchaus nicht jede wissenschaftliche Berechtigung absprechen und hält denselben sehr wohl für diskutirbar.

Hochstetter[2]) tritt den Ausführungen von K. entgegen und nochmals für seinen (H.'s) Vorschlag ein.

Ueber die *Veränderlichkeit des Mineralgehalts der Quellen* führt P. Siedler[3]) aus, die Bemerkung der Balneologischen Zeitung (1891, No. 16, s. oben), dass im Allgemeinen die meisten Quellen, sofern sie nur gegen störende Einflüsse möglichst geschützt sind, nahezu unveränderlich bleiben, und dass dieses für ewige Zeiten ihre Ueberlegenheit über die von Menschenhand zubereiteten künstlichen Wasser sichere, — stehe in direktem Widerspruch mit den thatsächlichen Verhältnissen. Nach den von den verschiedensten Seiten angestellten Beobachtungen und Untersuchungen stehe unumstösslich fest, dass Schwankungen in der Zusammensetzung der Mineralwässer vorhanden sind, und dass infolgedessen die künstlichen Wässer von gleichmässigerer Beschaffenheit sind als die natürlichen.

Süsswasser-See der Insel Kildin; Analyse von C. Schmidt[4]).

Die *Thermen von Saniba;* Analyse von C. Schmidt[5]).

Die *Schwefelwasser zu Smordan und Barkowtschina;* Analysen von C. Schmidt[6]).

Das *Eisenwasser von Barkowtschina;* Analyse v. C. Schmidt[7]).

Eine *Analyse des Mineralwassers von Costalta im Piné-Thal (Süd-Tirol);* von A. Devarda[8]).

Die *Rosalienquelle zu Kostreinitz* (Steiermark); von A. F. Reibenschuh[9]).

---

1) Pharm. Ztg. 1891, 36, 621. 2) ebenda 638.
3) Apoth. Ztg. 1891, VI, 563. 4) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1891, 33 u. 50. 5) ebenda 52 u. 65. 6) ebenda 67. 7) ebenda 81.
8) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsamt. Wien und Chem. Centralbl. 1891, 62, Bd. II. 365. 9) Math. Naturw. Verein Steiermark 1892, 369 und Chem Centralbl. 1891, 62, II, 83.

Ueber saure, Eisen und Thonerdesulfat enthaltende Wasser der Umgegend von Rennes les Bains (Aude) berichtet E. Willm[1]).

G. Rupp[2]) veröffentlicht *die Analyse einer neuen Stahl-Quelle im Bad Griesbach im Rench-Thale des badischen Schwarzwaldes.*

E. v. John[3]) bringt eine *chemische Analyse der Friedrichsquelle von Zeidelweid bei Landau in Böhmen* und eines *Mineralwassers* vom *Gaisberg bei Salzburg.*

Analysen neu erschlossener Mineralquellen (Eisen- und Schwefelquelle) des Soolbades Salzhausen veröffentlichten W. Sonne und A. Rücker[4]).

Die *Kaiser Friedrich-Quelle in Offenbach a. M.*[5]).

Zusammensetzung der Edelsoole in Bad Reichenhall; von Schmid[6]).

Unter dem Namen *Wiesbadener Gichtwasser* wird das Wasser des Wiesbadener Kochbrunnens, welcher kein Natriumbicarbonat enthält, nach Zusatz von 7,5 % Natriumbicarbonat von Mordthorst als Mittel gegen Gicht empfohlen. Fürst[7]) bezeichnet ein derartig „corrigirtes" Mineralwasser als Kunstproduct und protestirt dagegen, dasselbe als Naturproduct auszugeben, wie er auch gegen die Benennung als „Gichtwasser" sich ausspricht, indem er sagt, dass mit demselben Recht wie das corrigirte Wiesbadener Kochbrunnenwasser Gichtwasser genannt wird, andere Wässer als Magen-, Hämorrhoïdal-, Verstopfungs- oder Bleichsuchtswasser bezeichnet werden könnten. Fürst will die „natürlichen" Heilquellen hinsichtlich ihrer Bestandtheile als etwas Unantastbares betrachtet wissen, und auch die mit Kohlensäure imprägnirten Quellwässer, die als „natürliche" Sauerbrunnen vielfach bezeichnet werden, nur als Säuerlinge gelten lassen.

Marienbader Brunnensalz. Das früher unter dieser Bezeichnung in den Handel gebrachte Product aus dem Marienbader Ferdinandsbrunnen zeigte genau dieselben Uebelstände, welche eine Veränderung der Herstellung des Karlsbader Salzes veranlassten, indem das Marienbader Salz einmal nicht dem Gehalt der Quelle an Salzen entsprach, und zweitens die Zusammensetzung keineswegs immer dieselbe war. Neuerdings wird nunmehr nach dem Vorbild von Karlsbad verfahren und nach derselben Fabrikationsmethode ein krystallisirtes Marienbader Salz und ein trocknes Marienbader Brunnensalz hergestellt. Die Analysen der beiden Producte sind im Jahresber. d. Pharmacie 1890, 550 mitgetheilt. Dass das krystallisirte Marienbader Salz, welches wie

---

1) Compt. rend. 1891. 113. 17; durch Chem. Centrbl. 1891. 62. Bd. II 569.
2) Ztschr. f. angew. Chem. 1891. 448.
3) Jahrb. d. k. k. Reichsanstalt 1891, 41, 73 d. Chem. Centralbl. 1891, 62, II, 881; Verhandl. d. geol. Reichsanst. Wien 1891 durch Chem. Centralbl. 1891, 62, II, 682. 4) Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, 212; auch Repertor. der Pharm. 1891. 77. 5) Pharm. Ztg. 1891, 256.
6) Süddeutsche Apoth. Ztg. 1891, 31, 98.
7) Med. Ztg. 1891 durch Pharm. Centralh. 1891, 626.

das Karlsbader Salz vorwiegend aus Natriumsulfat besteht, immer gleiche Zusammensetzung zeigt, wird durch analytische Controle bei der Bereitung ermöglicht; das trockene Brunnensalz wird mittels Phenolphtaleïn darauf geprüft, ob die völlige Sättigung der kohlensauren Salze zu Bicarbonat erreicht ist. 1 g des pulverförmigen Marienbader Brunnensalzes enthält die in reinem Wasser löslichen Bestandtheile von 116 g Wasser des Ferdinandsbrunnens; 0,862 g des Salzes entsprechen somit 100 g des Wassers [1]).

Zur Prüfung des in das Arzneibuch aufgenommenen *Karlsbader Salzes* schlägt W. Kubel [2]) nachfolgendes Verfahren vor. Nachdem man zunächst das Salz auf fremde Bestandtheile, wie Kupfer und Blei untersucht hat, stellt man sich durch Auflösen von 25 g Salz in 200 g Wasser eine $12^1/_2$ %ige Lösung dar. Das spec. Gew. dieser Lösung muss dann, sofern das Salz nicht aus mehr oder weniger reinem krystallisirten Natriumsulfat besteht, 1,1037 betragen. Ferner dürfen 5 g dieser Lösung nicht mehr wie 19,5 cc Silberlösung zur Ausfällung des Chlors gebrauchen und 20 g der Lösung nicht weniger als 10,7 cc Salzsäure zur Sättigung des Bicarbonates erfordern.

Gebrauchsgegenstände.

Zur *Untersuchung von Conservebüchsen* gemäss dem Reichsgesetz vom 25. Juni 1887 empfiehlt J. Pinette [3]) wie folgt zu verfahren: Man zerschneidet mit der Vorsicht, dass man nichts von den Löthstellen mitbekommt, den ganzen, von den anhängenden Conserveresten möglichst gereinigten Blechmantel in ganz kleine Schnitzel, übergiesst dieselben in einer Porzellanschaale mit verdünnter Salpetersäure und erwärmt solange, bis sich aller Zinnüberzug losgelöst und in unlösliche Zinnsäure und lösliches Bleisalz verwandelt hat; die Blechstückchen erscheinen dann alle schwarz. Es ist aber durchaus nicht nöthig zu warten, bis jede Spur von blankem Zinnüberzug verschwunden ist, wenn sich nur mit dem Zinn, welches sich losgelöst hat und angegriffen wurde, auch das Blei getrennt hat, entsprechend dem Verhältnisse, in welchem es mit demselben legirt war. Das letztere ist aber selbstverständlich bei der innigen Verbindung des Zinns mit dem Blei. Auch etwas Eisen des Eisenkerns geht beim Erhitzen mit der Salpetersäure in Lösung, aber bei Weitem nicht so viel, als man beim Abschaben der Verzinnung mitbekommt. Man spült nun die Flüssigkeit mit der darin suspendirten Zinnsäure von den Blechstückchen in eine andere Schaale, wäscht die Stückchen gut rein, dass nichts von der Lösung oder der Zinnsäure daran hängen bleibt, verdampft das Ganze zur vollständigen Unlöslichmachung der Zinnsäure auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt mit conc. Salpetersäure wieder in der Wärme auf, bis die Eisen- und Blei-

1) durch Pharm. Centralh. 1891, 356.
2) Archiv der Pharmac. 1891, 229, 588.
3) Chem. Ztg. 1891, 1109.

salze sich wieder gelöst, und der Rückstand rein weiss oder höchstens mit organischen Verunreinigungen versetzt erscheint, filtrirt warm und wiegt die Zinnsäure. Im Filtrat fällt man mit Schwefelsäure das Blei aus, dampft aber im Wasserbade ab, bis die Salpetersäure entfernt ist. Durch das Eindampfen geht auch das Ferrisulfat, welches mitgefallen ist, in Lösung. Schliesslich bestimmt man das Blei als Bleisulfat. Man thut gut, das erhaltene Bleisulfat auf seine Reinheit zu prüfen, indem man es mit einer ammoniakalischen Lösung von weinsaurem Ammon erwärmt, in welcher Bleisulfat sich bekanntlich löst. Was die Prüfung des Lothes anbetrifft, so verursacht dieselbe keine Schwierigkeiten, da man leicht genügend Material erhalten kann. Nur muss man darauf achten, dass die verschiedenen Löthstellen oft verschieden zusammengesetzt sind. Eine Löthstelle kann dem Gesetz entsprechen, eine andere nicht. Besonders das Loth, welches zum letzten Verlöthen der Büchse dient, nachdem deren Inhalt erst durch Erhitzen und Sterilisiren keimfrei gemacht worden, besteht gewöhnlich aus der leichtflüssigsten, also bleireinsten Legirung. Die Fabrikanten sollen behaupten, dass sie zu obigen Manipulationen kein Loth mit 10 % Blei gebrauchen könnten. Inwieweit sich diese technische Schwierigkeit wird überwinden lassen, oder ob das wirklich zu begründeten Beschwerden führen wird, muss die Zukunft lehren. Viel von diesem Loth geräth ja nicht ins Innere, wenn gut gearbeitet wird. Verfasser fand in der Verzinnung einer Conservebüchse mit amerikanischen Früchten 0,55 % Blei, im Loth unten am Deckel 50,84 % Blei.

Ueber den *Einfluss von bleihaltigem Loth auf Spirituosen;* von Stockmeier[1]). In den vom K. Gesundheitsamte in Berlin verfassten Erläuterungen zur Begründung des Gesetzes vom 25. Juni 1887 betr. den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen, finden sich mehrere Fälle erwähnt, bei denen durch Benutzung von stark bleihaltigem Zinklothe bei Conservenbüchsen und Zinnbüchsen zur Aufbewahrung von Schnupftaback Blei in die zum Consum gelangenden Gegenstände überging und die Gesundheit gefährdete. Auch Cognac wurde beim Aufbewahren in einer Feldflasche aus verzinntem Eisenblech mit stark bleihaltigem Lothe in kürzester Zeit blei- und zinnhaltig; ausserdem nahm der Cognac noch wesentliche Mengen von Eisen auf und zeigte jedenfalls durch Einwirkung des gelösten Eisens auf die im Cognac enthaltene geringe Menge von Eichenholzgerbsäure, welche beim Lagern des Cognacs in eichenen Fässern in diesen übergeht, eine grünschwarze Färbung. In 100 cc fanden sich: 0,0174 Blei, 0,0456 Zinn und 0,1622 g Eisen. Diese Gehalte an den einzelnen Metallen konnten nur durch Corrosion der Verzinnung der Feldflasche oder des Lothes hervorgebracht werden. Beim Oeffnen der Flasche zeigte sich die Verzinnung etwas angegriffen, dagegen war an den Lothstellen die Verzinnung und das

1) durch Pharm. Centralh. 1891, 109.

Loth stark corrodirt und lag fast durchwegs das Eisen bloss. Durch die Analyse sowohl der Verzinnung als auch des Lothes erhielt man nachstehende Zahlen:

Procentgehalt an:	In der Verzinnung:	Im Lothe:
Blei	1,45	55,78
Zinn	98,17	44,11
Kupfer	0,41	0,07

Während der Bleigehalt der Verzinnung den gesetzlich zulässigen nur sehr minimal überschreitet, beträgt der Bleigehalt des Lothes 45,78 % mehr, als nach dem oben erwähnten Gesetz zulässig. Wenn man auch im vorstehenden Falle durch die totale Verfärbung des Cognacs sehr bald von dem Weitergenusse abgehalten wurde, so bleibt es doch immerhin noch fraglich, ob nicht bereits Blei und Zinn in den Cognac übergegangen waren, als derselbe noch nicht durch gelöstes Eisen die Färbung zeigte, und ist deshalb eine Blei-Intoxication durch den Gebrauch der Feldflasche nicht ausgeschlossen. Der Umstand übrigens, dass ausser den Löthstellen auch die Verzinnung der Wandseiten, wenn auch nur in sehr untergeordnetem Grade angegriffen war, deutet darauf hin, dass sich Flaschen aus verzinntem Eisenblech überhaupt nicht zur Aufbewahrung von Spirituosen eignen dürften. Uebrigens beruht die Schädlichkeit der Bleizinnlegirungen mit hohem Bleigehalte wohl nicht allein auf der Menge des gelösten Bleies, sondern sicherlich auch auf der des Zinns, somit in der Zusammenwirkung der Blei- und Zinnsalze, denn die Erfahrung lehrt, dass bei Zinngegenständen mit grösserem Bleigehalt ausser Blei auch meist vermehrte Mengen von Zinn in Lösung gehen, während im Allgemeinen bei Zinnbleilegirungen mit niederem Bleigehalte, wenn Corrosionen stattfinden, höchstens Spuren von Blei neben minimalen Mengen von Zinn gelöst werden.

Auf die *schädlichen Eigenschaften der (verzinnten) Weissblechdosen* hinzuweisen, nahm Niederstadt[1]) Veranlassung. Es steht fest, dass alle in Zinn bezw. Weissblechbüchsen conservirten Gemüse, Früchte und Speisen Zinn je nach Umständen in verschiedenen Mengen absorbiren, und dass Zinnsalze und Zinnverbindungen, wenn solche in leicht löslicher Form dem Organismus zugeführt werden, sehr schädlich und gefährlich wirken können. Es scheint also wirklich geboten, wo nur möglich die Weissblechdosen für eingemachte Speisen durch andere, am besten gläserne, zu ersetzen, überhaupt für saure und gegohrene Conserven in keinem Falle mehr solche zu verwenden, wenn man nicht Gefahr laufen will, Gesundheitsstörungen und Vergiftungsfälle hervorzurufen. — In Holland werden übrigens neuerdings die Blechdosen innen mit einem von C. Verwer (in Crommenie) hergestellten Firniss überzogen, welcher vollständig jeder längeren Einwirkung der gewöhnlicheren Gemüse und Speisen (mit Ausnahme des Sauerampfers) widersteht.

---

1) Apoth.-Ztg. 1891, VI, 588.

Ueber die *Verwendbarkeit des Aluminiums für einige Gebrauchsgegenstände*; von A. Lübbert und Roscher[1]). Bei allen Vorzügen, welche Aluminium in seinen metallischen Eigenschaften vor anderen Metallen voraus hat, liegt in seiner geringen chemischen Widerstandsfähigkeit gegen viele Agentien ein schwerlich zu überwindendes Hinderniss für dessen allgemeinen Gebrauch im Haushalt und in den pharmaceutischen, chemischen und anderen Industriezweigen. Dass Aluminium und dessen Legirungen für eine grosse Reihe von Gegenständen und für zahlreiche Verwendungen unbeanstandet vor anderen Metallen den Vorzug verdienen und gebraucht werden können, ist nicht zu bezweifeln, allein der Mangel an chemischer Widerstandsfähigkeit stellt dem allgemeinen Gebrauche vielfach enge Grenzen. Die Eigenschaft des Aluminiums und zum Theil auch der Aluminiumbronzen in Contact mit siedendem Wasser, wenn auch sehr langsam, so doch allmälig unter Wasserstoffentwicklung in Aluminiumoxydhydrat überzugehen, stellt der Verwendung des Metalles für Kochgefässe im Haushalt und in den Gewerben und der Industrie enge Grenzen. Dazu kommt, dass es von Alkalien wie von Säuren leicht gelöst wird, und dass es in längerer Berührung mit Kochsalzlösung bei gleichzeitiger Anwesenheit von anorganischen oder organischen Säuren angegriffen und langsam gelöst wird. Dies schliesst seine Verwendung für die stets grossartiger betriebene Conserve-Industrie aus, ebenso die Verwendung zur Anfertigung von Feldflaschen zum Zwecke der Proviantirung mit Wein, Kaffee und Thee aus. Ist die Metallaufnahme von Nahrungs- und Genussmitteln auch keine erhebliche und für den Geschmack unbemerkbare, so ist die stete Zufuhr von Thonerdesalzen, bei deren leichter Resorbirbarkeit von der Verdauungsflüssigkeit für den Organismus keineswegs unbedenklich, vielmehr ebenso zu beanstanden, wie jede andere Metallzufuhr durch Nahrungs- oder Genussmittel. Aus demselben Gesichtspuncte ist es daher auch nicht rathsam, Aluminiumfolie zum Ueberziehen von Pillen zu gebrauchen. — Zur Ermittlung der Löslichkeit von Aluminium in verschiedenen Flüssigkeiten haben Lübbert und Roscher eine Reihe von Versuchen in der Weise angestellt, dass sie reines Blattaluminium in den betreffenden Flüssigkeiten oder Lösungen 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen liessen und dann im Filtrat direct, oder in der Asche den Aluminiumgehalt ermittelten. Unlöslich erwies sich Aluminium in Alkoholen, in Glycerin- und Mannitlösung, in Aether, Acetaldehyd und Aceton, in 1 %iger Propionsäurelösung und in 1 %iger Milchsäurelösung. Gelöst wurde Aluminium in Lösungen einer ganzen Reihe von organischen Säuren (s. die Originalabhandlung), auch in Borsäurelösungen, ferner in Methylamin, Trimethylamin und Propylamin. Die Löslichkeit wurde ferner auch nachgewiesen direct mit Roth- und

1) Pharm. Centralh. 1891, 545.

Weissweinproben, Kaffee, Thee, sowie in 1-, 5- und 10 %iger Gallelösung.

(Bemerkt sei hierzu schon jetzt, dass die Ansichten von Lübbert und Roscher über die Verwendbarkeit des Aluminiums durch im Jahre 1892 erschienene Arbeiten anderer Autoren durchaus widerlegt worden sind. B.).

Ueber *bleihaltige Metallkapseln zum Verschluss von Weinflaschen* berichtete Alfr. Bertschinger[1]). Das Metall der Kapsel enthielt 92 % Blei.

1) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 399.

V. Toxikologie.

Chemischer Theil.

Der *Nachweis von Cyanwasserstoff und löslichen Cyaniden*, wenn solche allein oder neben Ferrocyaniden vorhanden sind, gelingt nach A. Hilger und Tamba [1]) mit Sicherheit, wenn die betreffenden Objecte (Flüssigkeiten, breiförmige Massen u. s. w.) zuerst mit Weinsäure, dann allmälig mit kohlensaurem Natrium schwach alkalisch gemacht und hierauf im Kohlensäurestrom bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur (Ferrocyanide und Ferricyanide werden durch CO_2 erst zwischen 80° und 100° zerlegt (? B.)) in einem Destillationsapparat längere Zeit behandelt werden. Die erhaltenen Destillate sind dann auf Cyanwasserstoff zu prüfen. Sind Ferrocyanide ausgeschlossen, so genügt eine Destillation im Kohlensäurestrom bei 60° ohne Anwendung von Weinsäure. Die Anwendung des bekannten Guajak-Kupfersulfat-Papieres halten H. und T. für unzulässig und verwerflich. Handelt es sich um die Anwendung der an und für sich sehr empfindlichen Guajakprobe zur Erkennung von Cyanwasserstoff in Destillaten, so setzt man, am besten in einer Porcellanschaale, der zu prüfenden Flüssigkeit einen Tropfen frisch bereiteter Guajaktinctur und dann einen Tropfen Kupfersulfatlösung zu.

Ueber *Verwendbarkeit der Spektroskopie zur Unterscheidung der Farbenreactionen der Gifte im Interesse der forensischen Chemie;* von Oscar Brasche [2]). In einer sehr umfangreichen und interessanten Arbeit empfiehlt Verfasser zum Nachweise organischer Gifte die Anwendung des Spektroskops, um Irrthümer, die bezüglich der Erkennung von Farbenreactionen sehr leicht auftreten können, zu vermeiden. Die Ausführung der Beobachtungen hat Verfasser anderen Forschern gegenüber in der Weise wesentlich vereinfacht, dass die Farbenreactionen auf dem Uhrgläschen direct mit dem Mikrospektroskop von Seibert und Krafft beobachtet werden. Brasche macht es sich zur Aufgabe, die einzelnen Gifte nicht nur auf ihr Verhalten gegen allgemein gebräuchliche Reagentien zu prüfen, sondern vor allen Dingen Farbenreactionen aufzufinden, die ein für das betreffende Alkaloïd

1) Zeitschr. f. anal. Chemie 1891, 529.
2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1891, 83.

charakteristisches Spektrum aufweisen. Zur Herstellung solcher Farbenreaktionen versetzt man die Verdampfungsrückstände der Ausschüttelungen auf dem Uhrglase mit dem Reagens; stellt sich — gegen eine weisse Unterlage betrachtet — eine Färbung ein, so wird dieselbe durch Rühren mit einem kleinen Glasstabe über die ganze Flüssigkeit verbreitet und das Uhrglas sofort auf den Objekttisch unter das Spektroskop gebracht. Brasche bezeichnet diejenigen Spectra als charakteristisch, bei denen deutlich erkennbare Bänder auftreten, und nennt den Moment den charakteristischen, bei dem das Absorptionsband bei allmäligem Verdünnen der Flüssigkeitsschicht gerade noch deutlich sichtbar bleibt. Im Gegensatz zu Krüss gibt Verfasser nicht das Dunkelheitsmaximum an, sondern nur die Lage der Grenzen eines Absorptionsstreifens in dem Moment, wo das Band eben noch sichtbar ist. Um die Lage des Absorptionsbandes anzugeben, hat Verfasser neben seinen Skalenangaben auch seine Skalentheile in Wellenlängen nach Augström umgesetzt. Betreffs der Resultate der umfassenden Arbeit muss auf das Original verwiesen werden, da an dieser Stelle der Raum ein näheres Eingehen hierauf nicht gestattet.

Zum *Nachweis von Atropin;* von F. Giotto und F. Spica [1]). Dieselben machten gelegentlich der Untersuchung zweier Leichen die Erfahrung, dass gewisse Fäulnissbasen, wahrscheinlich Ptomaïne, eine scharf markirte Atropin-Reaction nach Vitali (die zu untersuchende Substanz wird in einer Porcellanschaale mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand dann mit einem Tropfen alkoholischer Kalilauge versetzt; bei Gegenwart von Atropin (aber auch gewissen Ptomaïnen) tritt eine violette Färbung des Inhaltes der Schaale auf) geben, während dagegen die Geruchsprobe und ebenso auch die physiologische Probe negativ ausfielen. Da aus den Versuchen der Verfasser aber hervorgeht, dass die Vitali'sche Reaction die Empfindlichkeit der mydriatischen Probe noch übertrifft, so kommen sie zu dem Ergebnisse, dass die Vitali'sche Reaction bei Untersuchung von Leichentheilen nur in Verbindung mit den beiden genannten Reactionen eine Sicherheit für das Vorhandensein von Atropin bieten kann. Nach der von den Verfassern angegebenen Reinigungsmethode durch wiederholtes Erschöpfen der alkalischen Flüssigkeiten mit Aether gehen die erwähnten Ptomaïne ebenfalls, wie das Atropin, in den Aether über. Versuche über die Zersetzung der Atropinlösungen zeigten, dass das reine Atropin sich leichter wie seine Salze zersetzt und dass die im Allgemeinen langsam vor sich gehende Zersetzung begünstigt wird durch das Licht und vorhandene organische Substanz.

Die *Entdeckung von Morphin im Harn, im Blut und in den Geweben;* von Th. G. Wormley [2]). Eine ausführliche Studie mit einer geschichtlichen Einleitung und vielen Literaturangaben;

1) L'Orosi 1890 durch Pharm. Centralh. 1891, 26.
2) Chem. News durch Pharm. Centralh. 1891, 45.

Verf. neigt der Ansicht zu, dass Isobutylalkohol besser für die Abtrennung des Morphins geeignet sei als Amylalkohol, welcher mit Zähigkeit Harnstoff sowie Farbstoffe zurückhält.

Zum *Quecksilbernachweis bei toxikologischen Untersuchungen.* Man nimmt allgemein an, dass sich das Quecksilber in Salzsäure bei Zusatz von Kaliumchlorat leicht löst. Damit steht aber eine Beobachtung von M. T. Lecco [1]) im Widerspruche. In einem der Untersuchung unterzogenen menschlichen Magen waren deutlich die kleinen metallischen Quecksilberkügelchen sichtbar. Trotzdem war nach der Behandlung desselben mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium in der Lösung kaum die geringste Spur von Quecksilber nachzuweisen. Die Quecksilberkügelchen hatten sich unangegriffen am Boden gesammelt. Es ist unbedingt nöthig, bei der Zerstörung der organischen Substanz durch Salzsäure und Kaliumchlorat diese schwere Angreifbarkeit des Quecksilbers zu beachten und nicht nur bis zur Zerstörung der organischen Materien, sondern mehrere Stunden weiter die Einwirkung von HCl und $KClO_3$ unter Erwärmen und öfterem Umrühren fortzusetzen.

Ueber den *Ursprung des Pfeilgiftes der Eingeborenen auf den neuen Hybriden* [2]).

Mittheilungen über Schlangengift und dessen Antidote; von Lauder Brunton [3]).

Ueber Fischgifte auf Grund von Mittheilungen von D. Hooper und M. Greshoff u. a. s. Apoth.-Ztg. 1891, 74.

Ueber die *giftigen Bestandtheile des Timbós eines brasilianischen Fischgiftes;* von Franz Pfaff [4]). Nach einer kurzen Einleitung über die verschiedenen Pflanzen, welche unter dem Namen „Timbó" in Brasilien wegen ihrer betäubenden Wirkung zum Fischfang von den Eingeborenen benutzt werden, giebt Verfasser eine genaue Beschreibung zur Isolirung der giftigen Bestandtheile dieser Pflanze, des Timboin's und des Timbol's. Das zu dieser Untersuchung dienende Ausgangsmaterial war bei Moura am Rio Negro gesammelt, es ist eine Schlingpflanze, gehört zu den Leguminosen und gedeiht in morastigen oder häufig überschwemmten Gegenden. Das Wurzelsystem ist bei dieser Pflanze stark entwickelt; nur selten kommt ein ganz kurzer oberirdischer Stamm vor, während meist schon von der Wurzel aus die Theilung in gleich viele dicke Zweige eintritt. Aeste wie Wurzelstock sind in frischem Zustande sehr saftreich und sind es besonders die Wurzeln, welche von den Eingeborenen zum Fischfang Verwendung finden. Zu diesem Zwecke wird die Wurzel mit Wasser zerdrückt, und der so erhaltene Brei in möglichst ruhig stehende Gewässer gegossen. Hierdurch tritt Trübung des Wassers in einem grösseren Umkreise ein und nach ungefähr $1/2$ Stunde schon beginnen betäubte Fische auf der Wasseroberfläche zu schwimmen.

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 24, 928. 2) Ph. Centralh. 1891, 295.
3) Brit. Med. Journ. 1891, 1566; Apoth.-Ztg. 1891, VI, 213.
4) Arch. d. Pharm. 1891, 229, 31.

Der nun von Pfaff zur Darstellung des Rohtimboins eingeschlagene Weg ist in Kürze folgender: Die feingemahlenen Wurzeln oder Aeste werden 3—4 mal mit der 8 fachen Menge 80 %igen Alkohols ausgezogen und zwar empfiehlt es sich, bei Anwendung von Wurzeln das Ausziehen bei ungefähr 60° vorzunehmen, bei Extraction der Aeste jedoch die Temperatur von 25° nicht zu überschreiten, da sonst der Auszug durch Farbstoffe eine starke Verunreinigung erfährt. Zur weiteren Verarbeitung dieses alkoholischen Extractes giebt nun Verf. zweierlei Methoden an. I) Nach der ersten wird der alkoholische Auszug, nachdem er kolirt und filtrirt ist, auf ein kleines Volumen gebracht, die nach dem Erkalten über der schwarzen zähen Extractmasse stehende Flüssigkeit abgegossen, der Sirup mit Wasser nachgewaschen, die Waschwässer mit Aether ausgezogen und in diesem Aether schliesslich die Extractmasse gelöst. Nachdem man einen geringen, sehr schwer löslichen Rückstand durch Filtration getrennt, wird die tiefschwarz gefärbte Aetherlösung zunächst mit wässriger Sodalösung, sodann mit verdünnter Natronlauge so lange geschüttelt, bis letztere nicht mehr gefärbt wird. Die nunmehr gelbbraune Aetherlösung wird hierauf mit Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen und der nach dem Verdunsten des Aethers sich ergebende zähflüssige Rückstand im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute betrug hierbei 1, 89 %. II) Nach der zweiten Darstellungsmethode wird der erste alkoholische Auszug mit überschüssigem Bleiessig gefällt und nach 2tägigem Stehen die alkoholische Lösung abgehebert. Zu dem Bleiniederschlag wird alsdann der zweite alkoholische Auszug gefügt, damit umgerührt und nach dem Absitzen abgehebert. Ein Gleiches geschieht mit einem dritten und vierten Extract. Die vereinten alkoholischen, schwach alkalischen Filtrate werden jetzt durch schwefelsaures Natron vom Blei befreit und nach genauer Neutralisation mit Schwefelsäure auf ein kleines Volumen gebracht. Es entsteht so ein halbfestes, bräunliches Product, das von der überstehenden Flüssigkeit durch Abgiessen getrennt und nach dem Waschen mit Wasser in Aether aufgenommen, in der unter I angegebenen Weise verarbeitet werden kann. — Zur Reinigung des nach einer von den beiden Methoden dargestellten Rohtimboin's wurde dasselbe in wenig kaltem Alkohol oder Aether gelöst, die Lösung von ungelöst bleibenden Nadeln (K) getrennt, das Filtrat eingedampft und so lange in derselben Weise behandelt, bis alles ohne Rückstand leicht löslich. Das Lösungsmittel wurde jetzt verdampft, das verbleibende Pulver über Schwefelsäure getrocknet und mehrmals mit Petroläther von 38—40° Sdp. ausgekocht. Der Petrolätherauszug hinterliess ein gelbgefärbtes Oel (O), während das harte Rohtimboin nach wiederholtem Lösen in Benzol oder Chloroform und Fällen mit Petroläther ganz weisse Flocken lieferte, die schliesslich nochmals in Benzol gelöst und kochend mit Petroläther bis zur geringen Ozalescenz versetzt, beim Erkalten gelblich-weiss gefärbte, sandige Körner ergaben.

Das auf vorstehende Weise rein dargestellte Timboin, welches bei ca. 83° schmolz, wurde bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und so analysirt. Die erhaltenen Werthe entsprechen der Formel $C_{27}H_{26}O_8$. Als Anhydrotimboin von der Formel $C_{27}H_{24}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$ erkannte Verf. die bereits oben erwähnten, bei der Reinigung des Rohtimboin's zurückbleibenden feinen Nadeln (K), die beim Behandeln mit wenig kaltem Alkohol ungelöst blieben. Eine grössere Ausbeute an dieser Substanz konnte durch Extraction einer grösseren Menge Timbó's mit Alkohol sowie Einengen und nachheriges Erkaltenlassen dieser Lösung gewonnen werden. Versuche, diesen bei 213° schmelzenden Körper durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure auf Timboïn zu erlangen, waren von günstigem Erfolge. Besonders erwies sich die Behandlung mit Salzsäure als zweckmässig und führte zu einem Product vom Schmp. 215—216°, das genau der obigen Formel entsprach. Die fernerhin vom Verf. unternommenen Versuche, durch Einwirkung von Brom auf Timboin oder Anhydrotimboin zu besonders charakteristischen Derivaten zu kommen, verliefen unbefriedigend. Nur das Anhydrotimboin reagirte mit Brom, indem hierbei eine bei 259,5—260° schmelzende Substanz resultirte, deren Analysenbefunde jedoch keinerlei Schluss auf die Zusammensetzung des Ausgangsproduktes zuliessen (C = 48.51, H = 3.45, Br = 28.2). Was nun das oben schon erwähnte, durch den Petrolätherauszug gewonnene Oel (O) betrifft, so zeigte dasselbe einen angenehmen, aromatischen Geruch, besass eine stark toxische Wirkung und war vorwiegend in dem aus Stamm und Aesten dargestellten Rohtimboin enthalten. Durch Destillation mit Wasserdampf, Ausziehen des Destillates mit Aether, wiederholtes Ausschütteln des Aethers mit verdünnter Natronlauge und Waschen mit Wasser hinterblieb es nach dem Abdunsten des Aethers als schwach hellgelb gefärbtes Product, welches sich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, als äusserst leicht löslich erwies und dem die Formel $C_{10}H_{16}O$ zukam. Diese vom Verf. mit dem Namen Timbol belegte Substanz besitzt eine curarinartige, den Kampfervergiftungen ähnliche Wirkung. Ausser diesen angeführten Verbindungen gelang es dem Verf. noch aus den oben erwähnten Bleiniederschlägen eine in Wasser unlösliche organische Säure zu isoliren, der jedoch keine pharmakologischen Wirkungen zufallen.

Ueber die *Natur des Fischgiftes;* von M. Arnstamoff[1]) in Astrachan. Derselbe hatte im Laufe einiger Monate Gelegenheit, 11 Fälle von Vergiftungen zu beobachten, die in dem Genusse von Fischen ihren Grund hatten. Zwei Vergiftungen erfolgten nach Genuss von Lachs, drei nach dem Genuss von Hausen, zwei nach Störgenuss und fünf Fälle nach dem Genuss von Ssewrjuga, einer Störsorte; drei der letzteren endeten letal, ebenso je ein

1) Aus Centralbl. für Bacteriologie und Parasitenkunde; Apoth.-Ztg. 1891, 476.

Fall nach Hausen und Stör. Dr. A. konnte die Leichen von sechs Personen und ausserdem fraglichen Lachs und Ssewrjuga in Untersuchung ziehen.

Die in Frage kommenden Störsorten waren in gesalzenem, der Lachs in rohem Zustande genossen. Die gesalzenen Fische zeigten sich auf den äusseren Anschein hin als gut, irgendwelche Spuren eines Fäulnissprocesses liessen sich nicht erkennen, nur war eine gewisse Weichheit des Fischfleisches erkennbar. Dagegen fand sich bei der mikroskopischen Prüfung beinahe der ganze Fischkörper mit einer unzähligen Menge lebender Mikroorganismen durchsetzt, die sich in Culturen als einer einzigen Gattung angehörend auswiesen. Agarculturen zeigten am dritten Tage dem unbewaffneten Auge die Anfänge von Colonieen in unzähliger Menge, die am vierten bis sechsten Tage leicht mit der Nadel abgenommen werden konnten. Nach Form und Gestalt erinnerten diese Colonieen an diejenigen der Bacillen des Unterleibstyphus. Die Plattenculturen aus Lachs und Ssewrjuga waren dem Aeussern nach ähnlich, in der Art des Wachsthums jedoch verschieden. Die ersteren wachsen sowohl dem Stichkanal nach, als auch auf der Oberfläche, indem sie dabei einen graulichen, schleimigen Ueberzug bilden. Die Ssewrjugamikroben bilden in der letzteren Wachsthumsrichtung einen mehr trockenen Ueberzug von grauweisser Farbe, der sich aber selten bis zu den Wandungen des Röhrchens erstreckt. Gelatine wird von den Lachsmikroben verflüssigt, nicht aber von den Ssewrjugamikroben. Die letzteren zeigen sich unter dem Mikroskop als kleine, bewegliche Bakterien von ungefähr $^3/_4$ μ Dicke und $1^1/_2$ bis 2 μ Länge. Die Bakterien der Lachse sind ein wenig dicker und länger. Die Individuen beider Sorten vereinigen sich nicht selten zu zwei oder mehr. Durch Anilinfarben werden sie schwach gefärbt, und nach der Gram'schen Methode der Doppelfärbung entfärben sie sich. Die Culturen beider Gattungen entwickeln keinen Fäulnissgeruch.

Hervorzuheben ist, dass in keinem der Fälle in den ersten 24 Stunden nach Aufnahme der Fische der Tod eintrat. Dieser Umstand, mehr noch jener, dass sich aus Leichentheilen der nach Lachs- und Ssewrjugagenuss Verstorbenen dieselben Mikroben züchten liessen, wie aus den bezüglichen Fischen, spricht dafür, dass die Giftwirkung als durch diese organisirten Elemente bedingt anzusehen ist. — Aus Organen der nach Hausen- oder Störgenuss Verstorbenen liessen sich übrigens Mikroben züchten, die in ihrem Verhalten ähnlich den aus Ssewrjuga erhaltenen waren.

Reinculturen der 4 verschiedenen Organismen, auch nach längerer Culturreihe, Kaninchen unter die Haut injicirt, brachten diese zum Tode. Jedoch sind die Culturen in den ersten Tagen weniger giftig, es spielen hier also Ptomaïne eine bedeutende Rolle, eine Annahme, die Arnstamoff dadurch erhärtet scheint, dass Culturen, die lange Zeit gekocht waren, ihre Giftigkeit nicht verloren hatten und Kaninchen töteten, wenn auch langsamer.

Ueber den Nachweis von ungeformten Fermenten und Giften im Blute; von R. Kobert [1]).

Versuche über zufällige oder betrügerische Veränderungen von Papieren und Schriftstücken; von G. Bruylants [2]). Schon früher hatte Verf. die interessante Beobachtung gemacht, dass trockenes Papier sich gegen Jod-Dämpfe anders verhält als ein Papier, welches nach dem Anfeuchten getrocknet ist. Wurde geleimtes und satinirtes Papier theilweise angefeuchtet und nach dem Trocknen Joddämpfen ausgesetzt, so nehmen die feucht gewesenen Stellen eine veilchenblaue Färbung an, während die mit Wasser nicht in Berührung gewesenen Stellen gelblich bezw. bräunlich gefärbt wurden. Ein scharfer Unterschied tritt auch dann noch hervor, wenn man das so behandelte Papier nunmehr ganz befeuchtet: die ehedem befeuchteten Stellen zeigen eine intensiv blauviolette Farbe, während das übrige Papier rein blau gefärbt ist. Verf. erwähnt, dass sich mit Hülfe von Wasser allein auf diese Weise eine sympathetische Tinte herstellen lässt. Man schreibt mit Wasser auf getrocknetes Papier, trocknet die Schriftzüge ein und bringt dieselben durch Joddämpfe zur Erscheinung; dieselben treten, wie erwähnt, auch nach dem Befeuchten des ganzen Papiers und darauf folgender Einwirkung des Joddampfes deutlich aus dem Untergrunde hervor. Nimmt man durch schweflige Säure die Jodfärbung weg und behandelt das Papier später wieder mit Joddämpfen, so erscheinen die Schriftzüge in leserlicher Form. Auf diese Weise gelingt es festzustellen, ob ein Papier feucht gewesen ist oder nicht und an welchen Stellen, was für forensische Zwecke von grosser Bedeutung sein kann. — Eine weitere Untersuchung bezweckte festzustellen, ob ein Papier radirt worden war. Falls Gummi zum Radiren verwendet wird, ist es bei durchfallendem Licht bekanntlich leicht, eine Rasur zu erkennen; schwierig wird es dagegen, wenn Brodkrume als Radirmittel gedient hat, wie z. B. beim Radiren von Bleistiftschrift. Joddämpfe geben auch hier charakteristische Reactionen. Die radirten Stellen nehmen eine gelbbraune oder braunviolette Farbe an, jedenfalls eine dunklere Farbe als die nicht radirte, welche nach dem Befeuchten sich scharf von dem reinblauen Untergrund abhebt. Mit Gummi radirte Stellen zeigen besonders intensiv gefärbte Streifen, während mit Krume gewischte Papiere stets uniforme Färbungen liefern. Joddämpfe zeigen auch Schriftstücke an, welche man mittels eines stumpfen Gegenstandes, z. B. eines rund abgeschmolzenen Glasstabes auf Papier eindrückt. Die eingedrückten Stellen treten durch stärkere Färbung deutlicher hervor. Verf. hat diese Beobachtung mit Erfolg dazu benutzt, radirte Bleistiftschrift durch Jod wieder augenfällig zu machen. Namentlich an der Rückseite des Papiers treten solche,

---

1) Verhandl. der Gesellsch. deutscher Naturforscher und Aerzte 1891, II, 177. 2) Chem. Centralbl. 1891. 391.

im Spiegel gesehen, deutlich hervor. So regenerirte Schriftstücke können auch, wie üblich, kopirt werden.

Nachtrag.

Ueber *das Cholin* von E. Schmidt (Arch. d. Pharm. 1891, 229, 467); über die *Bestandtheile von Rhizoma Podophylli* von R. Kürsten (ibid. 220); über die *chemische Untersuchung des fetten Oeles* von *Schleichera trijuga Willd.* von W. Kwasnik (ibidem 182) und über das *Fett von Amanita pantherina* und *Boletus luridus* von E. Opitz (ibidem 290) wird im Jahresbericht der Pharmacie für 1892 eingehend berichtet werden.

Literatur und Kritik.

a. Zeitschriften.

1. Aerztlicher Centralanzeiger.
2. Aerztlicher Practiker.
3. Aerztliches Vereinsblatt.
4. Americ. Chemical Journal.
5. The Analyst.
6. The Americ. Journal of Pharmacy.
7. The Analyst.
8. Annali di chimica e di Farmacologia.
9. Annales de chimie et de physique.
10. Justus Liebig's Annalen d. Chemie.
11. Apothekerzeitung mit Beilage: Repertorium der Pharmacie.
12. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
13. Archiv für Hygiene.
14. Archiv der Pharmacie.
15. Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft.
16. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
17. Berichte der Pharmaceut. Gesellschaft.
18. Berliner Klinische Wochenschrift.
19. Bolettino chimico - farmaceutico, Milano.
20. Botanische Zeitung.
21. British Medical Journal.
22. Bulletin of Pharmacy.
23. Bulletin Commercial, l'annexe de l'Union pharm.
24. Bulletin de la société chimique de Paris.
25. Bulletin de la société royale de Pharmacie.
26. Bulletin de la société des Médicin. et des Naturalistes de Jassy.
27. Centralblatt für Bakteriologie u. Parasitenkunde.
28. Centralblatt f. d. Medicinischen Wissenschaften.
29. Chemical News.
30. Chemiker Zeitung.
31. Chemisches Centralblatt.
32. Chemische Industrie.
33. Chemisch technischer Centralanzeiger.
34. Chemist and Druggist.
35. Comptes rendus.
36. Czasopismo towarzystwaapté Karck.
37. Deutsch-Amerik. Apoth.-Zeitung.
38. Deutsche botan. Monatsschrift.
39. Deutsche Chemiker Zeitung.
40. Deutsche Medicinal Zeitung.
41. Deutsche Medicinische Wochenschrift.
42. Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentl. Gesundheitspflege.
43. Dingl. Polytechn. Journal.
44. Druggists Bulletin.
45. Druggists Circular.
46. Farmaceutisk Tidskrift.
47. Farmacista Italiano.
48. Flora.
49. Fortschritte der Medicin.
50. Friedreich's Blätter f. gerichtl. Medicin.
51. Gazetta chimica italiana.
52. Giornale di Farmacia, di Chim. etc.
53. Jahrbücher f. wissensch. Botanik.
54. Industrieblätter.
55. Internation. pharmac. General-Anzeiger.
56. Journal der Pharmacie v. Elsass-Lothringen.
57. Journal de Pharmacie d'Anvers.
58. Journ. de Pharmacie et de Chim.
59. Journal de Pharmakologie.
60. Journal für praktische Chemie.
61. Maandblad uitgegeven door de vereeniging tegen de Kwakzalvery, Amsterdam.
62. Medicinisch - Chirurg. Rundschau.
63. Medicinische Neuigkeiten.
64. Milchzeitung.
65. Mittheilungen aus den Königl. techn. Versuchsanstalten.

66. Monatshefte für Chemie.
67. Monatshefte f. prakt. Dermatologie.
68. Moniteur scientifique.
69. Münchener medicinische Wochenschrift.
70. Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmacie.
71. New Idea.
72. L'Orosi.
73. The Pacific Record.
74. Petit Moniteur de la Pharmacie.
75. Der Pharmaceut.
76. Pharmaceutische Centralhalle.
77. Pharmaceutical Era.
78. Pharmaceutical Journal and Transactions.
79. Pharmaceutische Post.
80. Pharmaceutische Presse.
81. Pharmaceutical Record.
82. Pharmaceutische Rundschau, New-York.
83. Pharmaceutisch Weekblad.
84. Pharmaceutische Zeitschrift für Russland.
85. Pharmakology of the newer materia medica.
86. Polytechnisches Notizblatt.
87. Répertoire de Pharmacie.
88. Revue internationale de Bibliogr. médicale.
89. Revue internationale des falsifications.
90. Revue de Thérapeutique médico-chirurg.
91. Revista die Merciologia, Suppl. al Bollet. farm.
92. Rundschau, Prag.
93. Schweizer. Wochenschrift für Pharmacie.
94. Süddeutsche Apotherzeitung.
95. Therapeutische Monatshefte.
96. L'Union pharmaceutique.
97. Veröffentl. des Kaiserl. Gesundh. Amtes.
98. Vierteljahrsschrift für gerichtl. Medicin.
99. Vierteljahrsschrift üb. d. Fortschritte auf dem Gebiete der Nahrungs- und Genussmittel.
100. Wiener medicinische Blätter.
101. Zeitschrift des Allgem. Oesterr. Apotheker-Vereins.
102. Zeitschrift für angew. Chemie.
103. Zeitschrift f. analytische Chemie.
104. Zeitschrift für Hygiene.
105. Zeitschrift für Nahrungsmittel-Untersuchung und Hygiene.
106. Zeitschrift für physiologische Chemie.
107. Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie.
108. Zeitung, pharmaceutische.

---

b. Einzel-Werke.

Wichtigere Neuigkeiten auf dem Gebiete der pharmaceutischen Wissenschaften.)

Aitchison, J. E. T. Notes on the Products of Western Afghanistan and of the North-Eastern Persia. Edinburgh 1890. Reprinted from Vol. XVIII of the Transactions of the Botanical Society.

Arends, Georg. Synonymen-Lexikon. Eine Sammlung der gebräuchlichsten gleichbedeutenden Benennungen auf dem Gebiete der technischen und pharmaceutischen Chemie, der Pharmakognosie und pharm. Praxis. Verlag von Friedrich Pfau. Leipzig 1891. 15 M.

Arnold, C. Repetitorium der Chemie. Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medicin wichtigen Verbindungen, sowie des Arzneibuches für das Deutsche Reich, namentlich zum Gebrauche für Mediciner u. Apotheker. 4. Auflage. Leopold Voss. Hamburg u. Leipzig 1891.

Berg, O. C. und Schmidt, C. P. Darstellung und Beschreibung der officinellen Pflanzen. 2. verbesserte Auflage. Herausgegeben von Prof. Dr. A. Meyer und Dr. K. Schumann. Vortrag von Arthur Felix. Leipzig 1891.

Bernatzik, W. und Vogl, A. E. Lehrbuch der Arzneimittellehre. Mit Berücksichtigung der österreichischen und deutschen Pharmakopoe bearbeitet. 2. Auflage. Urban u. Schwarzenberg. Wien 1891.

Bocquillon-Limousin, H. Formulaire des Médicaments *nouveaux* et des médications nouvelles pour 1891. Avec une Introduction par Henri Huchard. Paris Baillière et fils.

Böhm, R. Lehrbuch der Allgemeinen und Speciellen Arzneiverordnungslehre. 2. Auflage. Verlag von G. Fischer, Jena.

Böttger, H. und Fischer, B. Pharmaceutischer Kalender für 1891. 20. Jahrgang. Verlag von Julius Springer, Berlin.

Bornemann, G. Die flüchtigen Oele des Pflanzenreichs, ihr Vorkommen, ihre Gewinnung und Eigenschaften, ihre Untersuchung und Verwendung. Mit einem Kapitel: Botanische Betrachtungen über das Vorkommen der ätherischen Oele von R. L. Vetters. Verlag von B. F. Voigt, Weimar.

Brestowski, A. Die neuen und neuesten Arzneimittel, ihre Zusammensetzung, Darstellung, Eigenschaften, Anwendung und Dosirung. H. Haessel, Leipzig 1891.

Buzzi, F. *Beitrag zur Würdigung medicamentöser Seifen.* Leopold Voss, Hamburg und Leipzig 1891.

Dammer, U. *Handbuch für Pflanzensammler.* F. Enke. Stuttgart 1891.

Dammer, O. *Handbuch der öffentlichen und privaten Gesundheitspflege.* Verlag von Ferd. Enke, Stuttgart 1891.

Dieterich, E. *Neues Pharmaceutisches Manual.* IV. Auflage. Verlag von Julius Springer, Berlin 1891.

Dymock, W., Warden, C. J. H., Hooper, D. *Pharmacographia Indica.* Vol. II. London, Trübner & Co., Bombay, Educational Society's Press, Byculla. Calcutta, Thacker, Spink & Co. 1891.

Feldhaus, S. *Die Apothergesetze in Preussen.* Coppenrath'sche Buch- und Kunsthandlung in Münster i. W. 1891.

Fischer, Bernhard. *Lehrbuch der Chemie für Pharmaceuten.* 2. Auflage. Verlag von Ferdinand Enke in Stuttgart 1891.

Fischer, Ferdinand. *Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer.* 2. Auflage. Verlag von Julius Springer in Berlin 1891.

Fischer, R. Dr. H. *Potonié's Naturwissenschaftliche Repetitorien. II. Chemie.* Fischer's medicinische Buchhandlung. H. Kornfeld 1891.

Geissler, E. und Moeller, J. *Realencyclopädie der gesammten Pharmacie.* Ergänzungsbericht und Register. Urban und Schwarzenberg, Wien 1891.

Flückiger, F. A. *Pharmakognosie des Pflanzenreichs.* 3. Auflage. Berlin 1891. Gärtner's Verlagsbuchhandlung.

Fossek, W. *Einführung in das Studium der Pharmacie.* I. Band. Allgemeine und anorganische Chemie. Franz Deutike, Leipzig und Wien.

Greshoff, M. *Planten en plantenstoffen.* Voordracht gehouden te Batavia den 11. December 1890 in de Vergadering der Koninklijke Natuurkundige Vereeniging in Nederlandsch Indie. Batavia en Nordwijk. Ernst & Co. 1891.

Hager, H., Fischer, B., u. Hartwich, C. *Commentar zum Arzneibuch für das Deutsche Reich.* 3. Ausgabe. Verlag von Julius Springer. Berlin 1891.

Heger, H. u. Kronfeld, M. *Synopsis der neueren Arzneimittel* mit kurzer Angabe über deren Darstellung, beziehungsweise Abstammung, Eigenschaften, Wirkung, Anwendung und Dosirung. Wien 1891. Verlag von Moritz Perles.

Helbing, H, *Modern Materia medica for Pharmacists,* Medical men and Students. 2. Auflage. London 1891.

Hilger, A., Kayser, R., Koenig, J. u. Sell, E. *Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Nahrungs- u. Genussmittel.* 5. u. Jahrgang 1891. Berlin, Verlag von Julius Springer.

Hilger, A., List, E., Kayser, R., Weigle, Th. *Bericht über die*

10. Versammlung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie. Kreidel's Verlag in Wiesbaden.

Hirsch, B., u. A. Schneider. *Commentar zum Arzneibuch für das Deutsche Reich.* Göttingen 1891, Vandenhoeck & Ruprecht's Verlag.

Kobert, R., *Arbeiten des Pharmakologischen Instituts zu Dorpat.* Bd. VI u. VII. 1891. Verlag von F. Enke in Stuttgart.

Kohl, F. G. *Die officinellen Pflanzen der Pharmacopoea Germanica* für Pharmaceuten und Mediciner besprochen u. dargestellt. 165 mit der Hand colorirte Kupfertafeln nebst begleitendem Texte. A. Abel in Leipzig 1891.

Krauch, C. *Die Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit.* 2. Aufl. Berlin 1891. Verlag von Julius Springer.

Krüss, G. und H. *Kolorimetrie und quantitative Spectralanalyse.* Hamburg u. Leipzig 1891. Verlag von Leop. Voss.

Maly, R. u. Brunner, K. Anleitung zu pharmaceutisch medicinischen Uebungen. Wiesbaden 1891, J. E. Bergmann.

Meyer, A. *Wissenschaftliche Drogenkunde.* I. u. II. Theil. R. Gaertner's Verlag (H. Heyfelder) Berlin 1891.

Peckolt, Th. et G. *Historia das plantas medicinaes e uteis do Brazil contendo a descriptao botanica, cultura, partes usadas, composiçao chimica, seu emprego en diversas molestias, doses usos industriaes etc. Ultima parte.* 4° fasciculo. Rio de Janeiro. Companhia Typographica do Brasil.

Pictet, Amé. *Die Pflanzenalkaloïde und ihre chemische Constitution.* In deutscher Bearbeitung von R. Wolffenstein. Berlin 1891, Verlag von Julius Springer.

Real-Encyclopädie der Pharmacie. Herausgegeben von E. Geissler und J. Möller. Band X. Wien u. Leipzig 1891. Urban u. Schwarzenberg.

Schmidt, Apotheker in Beerfelden. *Repetitorium für das Apothekergehülfenexamen.* Würzburg 1891, Verlag der Stahel'schen Kgl. Hof- und Universitätsbuchhandlung.

Schuchardt, B. *Die Kolanuss in ihrer kommerziellen, kulturgeschichtlichen und medicinischen Bedeutung.* 2. Aflge. Rostock 1891. Verlag von H. Koch.

Schwanert, H. *Hülfsbuch zur Ausführung chemischer Arbeiten.* 3. Aflge. Braunschweig, C. A. Schwetzschke & Sohn 1891

Stein, H. *Drogenkarte nebst übersichtlichem Texte und pharmakognostischen Daten für Pharmaceuten, Aerzte, Drogisten.* Ferd. Beyer's Buchhandlung in Königsberg 1891.

Virchow, C. *Analytische Methoden zur Nahrungsmitteluntersuchung.* Berlin 1891, Verlag von S. Karger.

Vogtherr, M. *Einführung in die Maassanalyse.* Für junge Pharmaceuten und zum Selbststudium. Unter Berücksichtigung des Arzneibuches für das Deutsche Reich. Leipzig u. Neuwied 1891. Heusser's Verlag.

Watt, George, *A Dictionary of the Economic Products of India.* Vol. I u. II. Calcutta, Government Printing.

Wender, Neumann, *Kurzgefasste Anleitung zur chemisch-mikroskopischen Untersuchung des Harns für Apotheker und studirende Pharmaceuten.* Verlag von Moritz Perles Wien 1891.

Wiorogórski, L. und Zajaczkowski, G. *Lexicon Synonymorum pharmaceuticorum in linguis latina, germanica, gallica, anglica, polinica et rossica in quo de 7000 medicamentis is res agitur.* Partitio prima et secunda. Varsoviae 1891. J. Filipowicz typis.

Autoren-Register.

Sach-Register.

A.

F.

G.

I.

L.

N.

O.

P.

Q.

R.

T.

U.

V.

X.

Z.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth in Göttingen.



